

ZUM PROBLEM DER SPURENANREICHERUNG
DURCH MATRIXFÄLLUNG

SYSTEMATISCHE UNTERSUCHUNGEN ZUR
SORPTION VON SPURENELEMENTEN AN
SILBERNIEDERSCHLÄGEN

GUSTAV GRAFFMANN

1969



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Zum Problem der Spurenanreicherung durch Matrixfällung
Systematische Untersuchungen zur Sorption von
Spurenelementen an Silberniederschlägen

Dissertation zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften der Abteilung
für Chemie an der Ruhr-Universität Bochum

von

Gustav Graffmann

Dortmund

Bochum 1969

Die vorliegende Arbeit wurde unter Leitung von
Herrn Privatdozent Dr. E. Jackwerth im Institut
für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie,
Dortmund, in der Zeit von Januar 1967 bis Mai 1969
angefertigt



Dissertation eingereicht am : 11.6.1969

Tag der mündlichen Prüfung : 12.7.1969

Referent : Privatdozent Dr. E. Jackwerth

Korreferent : Professor Dr. G. Bergmann

Inhaltsverzeichnis

	<u>Seite</u>
<u>1. Einleitung</u>	6
<u>2. Problemstellung</u>	9
<u>3. Theoretischer Teil</u>	10
<u>4. Experimenteller Teil</u>	16
4.1. Allgemeine Gesichtspunkte	16
4.1.1. Versuchsreihe I	18
4.1.2. Versuchsreihe II	19
4.1.3. Versuchsreihe III	19
4.1.4. Versuchsreihe IV	20
4.2. Untersuchung über die Sorption von Spurenelementen an Silberchlorid	21
4.2.1. Blei	21
4.2.2. Cadmium	23
4.2.3. Thallium(I)	24
4.2.4. Thallium(III)	26
4.2.5. Wismut	27
4.2.6. Palladium	29
4.2.7. Quecksilber(II)	30
4.2.8. Gold	32
4.3. Untersuchung über die Sorption von Spurenelementen an Silberbromid	33
4.3.1. Blei	33
4.3.2. Cadmium	35
4.3.3. Thallium(I)	36
4.3.4. Thallium(III)	38

4.3.5.	Wismut	39
4.3.6.	Palladium	40
4.3.7.	Quecksilber(II)	41
4.3.8.	Gold	42
4.4.	Untersuchung über die Sorption von Spurenelementen an Silberjodid	44
4.4.1.	Blei	45
4.4.2.	Wismut	46
4.4.3.	Cadmium	47
4.4.4.	Thallium(I)	48
4.4.5.	Thallium(III)	50
4.4.6.	Palladium	50
4.4.7.	Quecksilber(II)	51
4.4.8.	Thorium	52
4.4.9.	Kupfer	53
4.5.	Untersuchung über die Sorption von Spurenelementen an Silberthiocyanat	54
4.5.1.	Blei	54
4.5.2.	Wismut	56
4.5.3.	Cadmium	57
4.5.4.	Thallium(I)	58
4.5.5.	Thallium(III)	59
4.5.6.	Palladium	60
4.5.7.	Quecksilber(II)	61
4.5.8.	Thorium	62
4.5.9.	Eisen(III)	63
4.5.10.	Nickel	64
4.5.11.	Kobalt	65
4.5.12.	Kupfer	66
4.5.13.	Indium	67

4.6.	Untersuchung über die Sorption von Spurenelementen an Silbercyanid	69
4.6.1.	Kobalt	70
4.6.2.	Kupfer	71
4.6.3.	Palladium	72
4.7.	Untersuchung über die Sorption von Spurenelementen an Silberbromat	73
4.7.1.	Blei	74
4.8.	Untersuchung über die Sorption von Spurenelementen an Silberjodat	75
4.9.	Einfluß der Acidität auf die Sorption von Spurenelementen an Silberhalogeniden	78
4.10.	Einfluß von Komplexbildnern auf die Sorption von Spurenelementen	81
4.10.1.	Das Fällungsmittel als Komplexbildner	81
4.10.2.	Einfluß von Chelatbildnern auf die Adsorption	84
4.11.	Blockierung der aktiven Oberfläche	88
<u>5.</u>	<u>Vorschriftenanhang</u>	91
<u>6.</u>	<u>Diskussion</u>	109
<u>7.</u>	<u>Zusammenfassung</u>	133
<u>8.</u>	<u>Literaturverzeichnis</u>	137

1. Einleitung

Die Spurenanalyse hat in den letzten Jahrzehnten zunehmend an Bedeutung gewonnen. Ursache dafür ist die Erkenntnis, daß schon Beimengungen in sehr geringer Konzentration die Qualität vieler Werkstoffe beeinträchtigen können. Auch biologische und technische Prozesse werden durch Spurenelemente oft entscheidend beeinflußt. Es besteht daher ein steigender Bedarf an Verfahren zur Bestimmung kleinster Mengen und Konzentrationen vieler Elemente in unterschiedlichen Materialien. Optische und elektroanalytische Methoden sowie die Aktivierungsanalyse und die Massenspektroskopie haben sich in der Spurenanalyse besonders bewährt. Häufig liegt jedoch die interessierende Konzentration an Spurenelementen unterhalb des Nachweisvermögens solcher Bestimmungsverfahren, so daß eine vorgeschaltete Anreicherung unumgänglich ist. Ferner zeigt sich, daß man zwar viele Elemente in geringer Konzentration störungsfrei bestimmen kann, wenn sie allein vorliegen, dieselben Verfahren versagen aber meistens, wenn daneben ein großer Überschuß anderer Elemente vorhanden ist. Auch in solchen Fällen ist eine Trennung von Matrix und Spurenelementen erforderlich.

Chemisch kann man eine solche Trennung auf zwei Wegen erreichen, einmal dadurch, daß man die Spurenelemente mit Gruppenreagentien, die mit der Matrix nicht reagieren, gemeinsam umsetzt, im anderen Fall entfernt man die Matrix in selektiver Reaktion, und die Spuren bleiben zurück. Große Bedeutung haben in den letzten 30 Jahren die flüssig-flüssig Verteilungsverfahren erlangt, insbesondere einstufige Extraktionen, die mit geringem apparativem Aufwand und in kurzer Zeit eine weitgehende Trennung von Matrix und Spuren ermöglichen.

Das klassische Verfahren der Abtrennung, die Fällung eines Hauptbestandteils, ist nach geltender Ansicht in der Spuren-

analyse "verboten", weil jeder Niederschlag, insbesondere wenn er sehr voluminös ausfällt, in unkontrollierbarer Weise die Spurenelemente mitreißen und somit ihrer Bestimmung entziehen soll. Hierauf wird besonders auch im "Handbuch der Spurenanalyse" (1) hingewiesen:

"Dies bedeutet, daß der Hauptbestandteil in keiner Phase der Anreicherungsoperation in fester Form auftreten darf", und "Fällungsreaktionen sollten daher bei Spurenanalysen im allgemeinen nur dann angewendet werden, wenn eine Lösung des gestellten analytischen Problems mit einem geeigneteren Trennverfahren nicht möglich ist."

In der Literatur ist jedoch eine Reihe von Verfahren zur Spurenanalyse bekannt, in deren Verlauf die Matrix durch Fällung entfernt wird. So bestimmen z.B. ENGLIS und BURNETT (2) sowie LUKE (3) einige Elemente im Filtrat einer Bleichlorid-fällung. BARANOVA u.a. (4) fällen Wismut als Jodid und bestimmen zahlreiche Spurenelemente im Filtrat. Auch in den Analysenvorschriften zur Betriebskontrolle von Eisen und Nichteisenmetallen wird von dieser Anreicherungsmethodik häufig Gebrauch gemacht. (5)(6) Es gibt jedoch kaum systematische Untersuchungen auf diesem Gebiet.

Die Beobachtung, daß Spurenelemente von Silberhalogeniden sorbiert werden, ist nicht neu. Als erster berichtet METZENER (7) über die Sorption des Wismuts (als radioaktives Isotop Th C_1) an Silberchlorid. Kurz danach folgt von FAJANS und BEER (8) die Bestätigung; dazu finden sie, daß auch Blei (als Th B) von Silberchlorid und Silberjodid adsorbiert wird. Nach späteren Untersuchungen von FAJANS u.a. wird Blei auch von anderen schwerlöslichen Silberverbindun-

gen, wie AgJO_3 , Ag_2CrO_4 , Ag_2S , Ag_3PO_4 und $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ sorbiert (9). Von HAHN und IMRE (10) stammt ferner die Entdeckung, daß auch einwertiges Thallium von AgCl und AgBr adsorbiert wird. In der Folgezeit beschäftigen sich besonders HOROVITZ (11) und PANETH (12) sowie FAJANS (9) damit, Regeln für die auch an anderen Festkörpern gefundene Sorption radioaktiver Elemente aufzustellen ("Ältere Fällungsregel"). Eine präzise Formulierung der dabei aufgefundenen Gesetzmäßigkeiten schließlich geht auf HAHN und IMRE zurück (10). Dabei unterscheiden die Autoren ganz scharf zwischen "Mitfällung" als Einbau ins Kristallgitter und "Adsorption" als Oberflächenreaktion.

Nach HAHN gilt:

Fällungssatz:

Ein Ion wird aus beliebig großer Verdünnung mit einem kristallisierenden Niederschlag dann mitgefällt, wenn es in das Kristallgitter des Niederschlages eingebaut wird, also Mischkristalle mit den Ionen des kristallisierenden Niederschlages bildet. Tut es dies nicht, dann bleibt es im Filtrat, auch wenn seine Verbindung mit dem entgegengesetzt geladenen Bestandteil des Gitters beliebig schwer löslich ist.

Adsorptionssatz:

Ein Ion wird aus beliebig großer Verdünnung an einem Niederschlag dann adsorbiert, wenn dem Niederschlag eine der Ladung des zu adsorbierenden Ions entgegengesetzte Oberflächenladung erteilt worden ist und die adsorbierte Verbindung in dem vorliegenden Lösungsmittel schwer löslich ist.

Beide Sätze geben nur qualitativ an, ob ein Ion von einem Niederschlag mitgerissen wird oder nicht, sie lassen jedoch keinen Schluß auf den Sorptionsgrad zu, der gerade bei der

analytischen Anwendung der Matrixfällung von entscheidender Bedeutung ist.

Seit Ende der dreißiger Jahre ist über weitere Sorptionsversuche mit Silberniederschlägen wenig bekannt. Als Ursache dafür mag gelten, daß eine Spurenanalyse in Silber zur damaligen Zeit kaum gefragt war, dazu auch nur wenige nachweisstarke Methoden zur analytischen Bestimmung nicht radioaktiver Spurenelemente existierten. Erst in jüngster Zeit ist in einer Arbeit von JACKWERTH und SCHMIDT (13) gezeigt worden, daß außer den zuvor genannten Elementen noch weitere an der geladenen AgCl-Oberfläche adsorbiert werden, u.a. Cd(II) und Tl(III), die beide keine schwerlöslichen Chloride bilden. Es tauchen daher Zweifel auf, ob die im HAHN'schen Adsorptionssatz aufgestellten Bedingungen für eine Adsorption hinreichend sind.

2. Problemstellung

Ausgehend von den in der Literatur aufgefundenen Widersprüchen zu den Fällungsregeln und dem Wunsch, ein umfassendes Anreicherungsverfahren für Spurenelemente in Reinstsilberpräparaten zu entwickeln, wurde die Aufgabe gestellt, im Zuge einer systematischen Untersuchung zu prüfen, welche Spurenelemente beim Ausfällen großer Mengen schwerlöslicher Silberniederschläge mitgerissen bzw. nicht mitgerissen werden. Im Zusammenhang damit sollte die Ursache für die Sorption der einzelnen Spurenelemente ermittelt werden, soweit solche Aussagen aufgrund einfacher Fällungsversuche möglich sind. Schließlich sollte nach Bedingungen gesucht werden, mit deren Hilfe man die Sorption der Spurenelemente bei der Matrixfällung verringern bzw. verhindern kann.

Da die Mehrzahl der aus der Literatur bekannten Analysemethoden für die uns interessierenden Elemente oft schon durch kleinste Silbermengen gestört wird, entstand als zusätzliches Problem dieser Arbeit die Notwendigkeit, zunächst Analysenverfahren zur Bestimmung der Spurenelemente zu entwickeln, die auch in Gegenwart großer Überschüsse an Silber hinreichend genaue Ergebnisse liefern.

3. Theoretischer Teil

Obwohl in der Literatur immer wieder über den Verlust von Spurenelementen bei der Ausfällung großer Niederschlagsmengen berichtet wird, sind Angaben über die Ursache solcher Vorgänge in analytischen Arbeiten selten zu finden, weil die Ermittlung der genauen Zusammenhänge häufig weit über die Fragestellung solcher Arbeiten hinausführt. Deshalb verwendet man in vielen Fällen gern nur allgemeine, wenig definierte Ausdrücke wie "Mitreißen", "Sorption" oder "Okklusion", daneben unglücklicherweise auch "Adsorption" und "Mitfällung", Begriffe, die seit Formulierung der HAHN'schen Fällungsregeln für genau definierte Vorgänge festgelegt sind. In dieser Arbeit werden die letzteren Begriffe streng im Sinne von HAHN verwendet, wobei unter "Adsorption" nur die ladungsbedingte Anlagerung von Spurenelementen an eine Niederschlagsoberfläche, unter "Mitfällung" die Einlagerung der Spuren in das Wirtsgitter verstanden wird ("Anbau bzw. Einbau" (14)). Die Ausdrücke "Sorption" oder "Mitreißen" werden als Oberbegriffe verwendet, insbesondere, wenn der Mechanismus, der zum Verlust der Spuren führt, nicht bekannt ist, oder wenn auf den Vorgang nicht speziell eingegangen werden soll.

Es lassen sich im wesentlichen vier Mechanismen für die Sorption von Spurenelementen unterscheiden:

- a) Das Spurenelement bildet wie die Matrix mit dem Fällungsmittel eine schwerlösliche Verbindung, die allein schon auf Zusatz des Fällungsmittels ausfällt, sobald ihr Löslichkeitsprodukt überschritten wird. Durch die gleichzeitige Matrixfällung wird allenfalls eine Übersättigung der Lösung bzw. eine kolloide Verteilung der Spurenpartikel aufgehoben.
- b) Das Spurenelement wird als I o n vom Niederschlag "mechanisch" eingeschlossen. Dieser Fall wird besonders bei rasch gefällten, voluminösen Niederschlägen diskutiert.
- c) Das Spurenelement bildet mit dem Niederschlag Mischkristalle. Eine der Voraussetzungen dafür ist, daß die Verbindungen von Matrix sowie Spurenelement isomorph sind; die Verbindungen kristallisieren im gleichen System und können sich im Gitter gegenseitig ersetzen.

Befindet sich ein Mischkristall während des Wachstums fortgesetzt im Gleichgewicht mit der umgebenden Lösung, dann gehorcht die Mitfällung dem NERNST'schen Verteilungssatz:

$$\frac{c_{S(K)}}{c_{S(L)}} = D \cdot \frac{c_{M(K)}}{c_{M(L)}}$$

$c_{S(K)}$ = Konzentration des Spurenelementes im Kristall

$c_{S(L)}$ = Konzentration des Spurenelementes in Lösung

$c_{M(K)}$ = Konzentration der Matrix im Kristall

$c_{M(L)}$ = Konzentration der Matrix in Lösung

D = "homogener Verteilungskoeffizient"

Der homogene Verteilungskoeffizient D ist im Idealfall

gleich dem Verhältnis der Löslichkeitsprodukte beider Verbindungen.

Wegen des normalerweise zu schnellen Wachstums der Kristalle gilt aber die Voraussetzung eines fortwährenden Gleichgewichtes nicht. Der Sorptionsvorgang wird dann durch das von DOERNER und HOSKINS (15) aufgefundene "logarithmische Verteilungsgesetz" beschrieben:

$$\log \frac{c_{S \text{ gesamt}}}{c_{S(L)}} = \lambda \cdot \log \frac{c_{M \text{ gesamt}}}{c_{M(L)}}$$

$c_{S \text{ gesamt}}$ = Gesamtkonzentration des Spurenelementes

$c_{M \text{ gesamt}}$ = Gesamtkonzentration der Matrix

λ = "logarithmischer Verteilungskoeffizient"

Je größer der "logarithmische Verteilungskoeffizient" ist, desto vollständiger wird ein Spurenelement abgeschieden. Auf diese Art der Sorption bezieht sich der HAHN'sche Mitfällungssatz.

- d) Das Spurenelement wird an der Oberfläche eines Niederschlages adsorptiv gebunden. Nach grundlegenden Untersuchungen von LOTTERMOSER (16)(17), FAJANS (8) und PANETH (12) neigen viele Niederschläge dazu, aufgrund der nicht abgesättigten Valenzen an der Phasengrenze den im Überschuß vorhandenen Reaktionspartner der Fällungsreaktion an der Oberfläche zu adsorbieren. Dadurch laden sich die Niederschlagspartikel gleichsinnig elektrisch auf und bleiben kolloid in Lösung.

Im Verlauf der Fällung von Silber- mit Chlorid-Ionen läßt sich beispielsweise der zuerst ausfallende Niederschlag durch Adsorption des zu Anfang im Überschuß vorhandenen Ag^+ positiv auf, bis im Äquivalenzpunkt gerade

Ladungskompensation eintritt. Bei weiterem Zusatz von Chlorid lädt sich der Niederschlag durch Adsorption nun dieser Ionen negativ auf. Das Vorhandensein und das Vorzeichen solcher Oberflächenladungen lassen sich nach verschiedenen Methoden nachweisen:

- aa) Beim Anlegen eines äußeren elektrischen Feldes wandern die geladenen Niederschlagsteilchen entsprechend ihrer Ladungsrichtung (16)(9).
- bb) Während sich im Verlauf einer Fällungsreaktion die Teilchen zuerst aufgrund ihrer Ladung abstoßen und kolloid in Lösung bleiben, tritt im Äquivalenzpunkt ein Ladungsausgleich ein. Als Folge davon koaguliert das Sol. Somit ist der "Klarpunkt" einer Fällungsreaktion ein weiterer Nachweis für das Vorhandensein von Oberflächenladungen (18).
- cc) Schließlich lassen sich Oberflächenladungen durch Flotation des Niederschlages mit Schäumen geeigneter Seifen nachweisen, wobei je nach Ladungsrichtung des Schaumes und der Partikel diese entweder zu Boden sinken oder vom Schaum getragen werden (19).

Der elektrisch aufgeladene Niederschlag vermag nun seinerseits bestimmte, entgegengesetzt geladene Ionen zu adsorbieren. Dieses nutzt man seit langem zur Endpunktsbestimmung argentometrischer Titrations mit Hilfe von Adsorptionsindikatoren aus. Ebenso wie die dazu geeigneten Farbstoffionen werden aber auch bestimmte Spurenelemente vom Niederschlag adsorbiert. Fällt man z.B. Silber- mit Chlorid-Ionen in Gegenwart von Spuren Pb(II), so wird zunächst bis zum Äquivalenzpunkt der Fällungsreaktion kein Blei vom Niederschlag mitgerissen, da Niederschlag und Spurenelement positiv geladen sind. Bei Chloridüberschuß lädt sich dagegen der Niederschlag negativ auf und adsorbiert nun in scharfer Form

die Pb(II)-Ionen. Kehrt man die Fällungsrichtung um, fällt man also Chlorid- mit Silberionen in Gegenwart von Pb(II)-Spuren, so setzt die Adsorption des Bleis gleich zu Beginn der Fällung ein (siehe Abb. 1 und Abb. 2). Nach Überschreiten des Äquivalenzpunktes gibt der Niederschlag aber in diesem Falle die bis dahin adsorbierten Blei-Ionen augenblicklich wieder in Lösung. Bei einer nachträglichen Umladung des mit Spurenelementen belegten Niederschlages durch erneute Zugabe des ersten Reaktionspartners werden die adsorbierten Spurenelemente also wieder von der Oberfläche desorbiert; der Vorgang von Adsorption und Desorption ist somit reversibel. Die Prüfung einer Sorptionsreaktion auf Reversibilität ermöglicht es damit, zwischen Adsorption einerseits und anderen Ursachen für eine Sorption andererseits zu unterscheiden. Wenn nämlich ein Spurenelement mitgefällt, d.h. im Gitter des Niederschlags eingebaut oder auch mechanisch okkludiert wurde, kann nicht erwartet werden, daß es bei einem entsprechenden Versuch in ebenso kurzer Zeit aus dem Inneren des Niederschlages wieder in Lösung geht.

Da der Adsorptionsvorgang eine Oberflächenreaktion ist, kann ein Niederschlag wegen seiner begrenzten aktiven Oberfläche nur eine bestimmte maximale Menge eines Spurenelementes adsorptiv binden. Jeder geladene Niederschlag besitzt somit eine definierte "Adsorptionskapazität", die u.a. vom Grad der Aufladung der Oberfläche abhängt, und die auch durch ein großes Überangebot an Spurenelement nicht überschritten wird. Trägt man für einen Niederschlag konstanter Menge und Aufladung den adsorbierten Anteil gegen die angebotene Menge eines Spurenelementes graphisch auf, so ergibt sich eine Kurve, deren Verlauf der LANGMUIR-Isotherme entspricht. Der Vorgang läßt sich durch die LANGMUIR'sche Gleichung darstellen:

$$n_g = n_{\max} \frac{n_i}{n_i + K}$$

- n_g = Oberflächenkonzentration an Spurenelement
 $n_{\max}$ = Oberflächenkonzentration bei Sättigung
 n_i = Konzentration des Spurenelementes in Lösung
 K = Gleichgewichtskonstante

Aus der Temperaturabhängigkeit der Verteilungskonstante kann man weiterhin die Adsorptionsenthalpie bestimmen. Allerdings entstehen Schwierigkeiten bei der praktischen Durchführung solcher Messungen an den von uns untersuchten Silberniederschlägen, da sich die aktive Oberfläche mit steigender Temperatur verringert. Auf solche Versuche wurde daher in dieser Arbeit vollständig verzichtet.

Wird ein Spurenelement nicht durch Adsorption, sondern aus anderen Gründen vom Niederschlag mitgerissen, so beobachtet man bei entsprechenden Versuchen normalerweise keine obere Begrenzung der sorbierten Menge. Der Nachweis der Absättigung eines Niederschlages durch ein Spurenelement liefert deshalb zusammen mit der Reversibilität der Sorptionsreaktion einen sicheren Nachweis für eine Adsorption.

4. Experimenteller Teil

4.1. Allgemeine Gesichtspunkte

Die bisher aus der Literatur bekannten Ergebnisse über das Sorptionsverhalten von Spurenelementen an Silberniederschlägen stehen untereinander nicht immer in Übereinstimmung. Ursache dafür sind die häufig stark von einander abweichenden Versuchsbedingungen bei den einzelnen Autoren. Um in dieser Arbeit zu vergleichbaren Ergebnissen über die Sorption von Spurenelementen an verschiedenen schwerlöslichen Silberverbindungen zu gelangen, wurden alle Versuche unter folgenden einheitlichen Gesichtspunkten durchgeführt:

- a) Der Fällungsvorgang wurde in Einzelschritte aufgelöst, wie schon in der bereits zitierten Arbeit von JACKWERTH und SCHMIDT beschrieben ist (13). So wurde zu einer größeren Anzahl von Probelösungen mit konstantem Gehalt an Silbernitrat und Spurenelement Fällungsmittel, z.B. Halogenid, in steigenden Mengen sowohl im unter- als auch im überstöchiometrischen Bereich in einem Guß hinzugefügt. Das Volumen (damit auch die Konzentrationen) war einheitlich und betrug nach Zusatz des Fällungsmittels je nach Versuchsanordnung 60,0 ml bzw. 75,0 ml.
- b) Alle Fällungsversuche wurden bei Zimmertemperatur durchgeführt. Sofern eine Erwärmung der Probelösung eintrat, wurde während des Schüttelns unter fließendem Wasser auf Zimmertemperatur abgekühlt.
- c) Als Fällungsmittel wurden Salzlösungen verwendet, obwohl im Hinblick auf eine analytische Anwendung der Matrixfällung zur Gewinnung eines ballastfreien Spurenkonzentrates die entsprechenden Säuren (HCl, HBr, HJ, HSCN, usw.) als Fällungsmittel für Silber besser geeignet sind. Hierdurch wurde die sonst von Probe zu Probe wechselnde Aci-

dität der Fällungslösung als weiterer Parameter eliminiert. Die Alkalisalze erschienen am besten geeignet. Um auch hier keine weiteren Versuchsparameter einzuführen, wurden einheitlich Natriumverbindungen (NaCl , NaBr , NaJ usw.) verwendet, zumal diese in einigen Fällen besser löslich sind als die entsprechenden Kaliumverbindungen.

- d) Bei allen Fällungsversuchen waren die Lösungen nach Zusatz des Fällungsmittels einheitlich 0,25 M salpetersauer. Diese Säurekonzentration wurde gewählt, um auch leicht hydrolysierende Ionen untersuchen zu können. Die relativ hohe Acidität stellt sicher, daß als Ursache für eine eventuelle Sorption von Spurenelementen ihr Vorliegen als kolloidale Hydroxide von vornherein auszuschließen ist. Nur bei Versuchen mit Zinn(IV) als Spurenelement erfolgte die Fällung wegen der Unbeständigkeit salpetersaurer Sn(IV) -Lösungen und der leichten Hydrolysierbarkeit in 1 N schwefelsaurer Lösung.
- e) Mit Ausnahme der Versuchsreihen zur Bestimmung der Adsorptionskapazität enthielten alle Probelösungen vor der Fällung $250\text{ }\mu\text{g}$ Spurenelement. Die Auswahl der jeweils eingesetzten Spurenelemente erfolgte unter verschiedenen Gesichtspunkten:
- aa) Bedeutung für die Reinheitskontrolle von Silber
 - bb) Bedeutung für vergleichende Sorptionsversuche
 - cc) Möglichkeit der analytischen Bestimmung.
- f) Die Suspensionen wurden jeweils drei min geschüttelt. Vorversuche hatten ergeben, daß diese Zeit zur weitgehenden Einstellung des Sorptionsgleichgewichtes ausreicht.
- g) Soweit erforderlich, wurden die Suspensionen zentrifugiert und aliquote Teile der überstehenden klaren Lösung auf die verbliebenen Spurenanteile nach den in Abschnitt 5. zusammengefaßten Bestimmungsmethoden analysiert.

Soweit Abweichungen von den hier zusammengefaßten Rahmenbedingungen erforderlich waren, werden sie im Text gesondert mitgeteilt.

Unter diesen Gesichtspunkten wurde das Sorptionsverhalten der einzelnen Spurenelemente gegenüber den ausgewählten Niederschlägen in vier Versuchsreihen mit unterschiedlicher Versuchsanordnung geprüft:

Versuchsreihe I : Fällung des Silbers mit verschiedenen Anionen als Fällungsmittel.

Versuchsreihe II : Fällung verschiedener Anionen mit Silber als Fällungsmittel.

Versuchsreihe III : Prüfung auf Reversibilität der Sorption.

Versuchsreihe IV : Bestimmung der Sorptionskapazität.

Die genauen Arbeitsvorschriften sind im folgenden angegeben.

4.1.1. Versuchsreihe I (Fällung des Silbers mit verschiedenen Anionen)

Arbeitsvorschrift:

Lösungen mit je 10 mMol Silbernitrat (etwa 1g Ag^+) als Matrix und 250 μg Spurenelement wurden mit steigenden Mengen (1-15 mMol) Fällungsmittel versetzt. Zur Fällung wurden 1 M Lösungen von NaCl, NaBr, NaJ usw. verwendet. Nach Zugabe des Fällungsmittels betrug das Volumen einheitlich 60,0 ml, die Lösungen waren 0,25 M salpetersauer. Die Suspensionen wurden drei min geschüttelt und, falls erforderlich, zentrifugiert. In aliquoten Teilen der überstehenden klaren Lösung wurde das eingesetzte Spurenelement bestimmt. Der Verlauf der Sorption wurde graphisch dargestellt, wobei der in Lösung ver-

bliebene Anteil des Spurenelementes gegen den Fällungsmittel-Zusatz aufgetragen wurde. Der Äquivalenzpunkt der Fällungsreaktion ist im Diagramm besonders gekennzeichnet.

4.1.2. Versuchsreihe II (Fällung verschiedener Anionen mit Silber als Fällungsmittel)

Bei dieser Versuchsreihe wurde lediglich die Rolle von Matrix und Fällungsmittel vertauscht, der Fällungsvorgang also umgekehrt.

Arbeitsvorschrift:

Zu Lösungen mit je 10 mMol eines Anions als Natriumsalz (NaCl , NaBr , NaJ usw.) und 250 μg Spurenelement wurden steigende Mengen (1-15 mMol) Silbernitrat hinzugefügt. Als Fällungsmittel diente eine 1 M AgNO_3 . Der weitere Versuchsablauf entspricht dem der Versuchsreihe I. Im zugehörigen Diagramm ist der in Lösung verbliebene Spurenanteil gegen den Zusatz an Silbernitrat aufgetragen.

4.1.3. Versuchsreihe III (Prüfung auf Reversibilität der Sorption)

Wie schon erwähnt, lassen sich durch Prüfung der Reversibilität eines Sorptionsvorganges Aussagen über den Mechanismus machen.

Arbeitsvorschrift:

Zu Lösungen mit je 10 mMol AgNO_3 und 250 μg Spurenelement wurden 13 mMol des jeweiligen Natriumsalzes in Form einer 1 M Lösung hinzugefügt. Das Volumen betrug nach Zusatz des Fällungsmittels 60,0 ml, die Lösungen waren 0,25 M salpetersauer. Nach drei min Schütteln wurden den Suspensionen 0-13 mMol AgNO_3 (1 M Lösung) zugesetzt und mit Wasser zu einheitlich 75,0 ml ergänzt. Die Suspensionen wurden erneut drei min geschüttelt, zentrifugiert und aliquote Teile der überstehenden klaren Lösung analysiert. Das Ergebnis ist im zugehörigen Diagramm der Versuchsreihe I als gestrichelte Linie eingetragen und mit "III" gekennzeichnet.

4.1.4. Versuchsreihe IV (Bestimmung der Sorptionskapazität)

Arbeitsvorschrift:

Zu Lösungen mit 10 mMol AgNO_3 wurden in Gegenwart steigender Mengen Spurenelement ($100 \mu\text{g}$ - 200 mg) je 15 mMol Natriumsalz hinzugegeben. Das Volumen nach Zusatz des Fällungsmittels betrug 60,0 ml, die Lösungen waren 0,25 M salpetersauer. Die Suspensionen wurden 3 min geschüttelt und zentrifugiert.

Alliquote Teile der Zentrifugate wurden analysiert.

In dieser Versuchsreihe war es zusätzlich erforderlich, auch den Niederschlag zu analysieren, insbesondere dann, wenn ein "Spurenelement" in hoher Konzentration eingesetzt, aber nur ein geringer Anteil adsorbiert wurde. Allein aus der Analyse des Zentrifugates läßt sich nämlich der adsorbierte Anteil in diesem Fall nur sehr ungenau bestimmen, da er als Differenz zweier großer Konzentrationswerte resultiert. Es treten aber Schwierigkeiten dadurch auf, daß einerseits der Niederschlag nicht gewaschen werden darf, andererseits eine restlose Abtrennung der überstehenden Lösung nicht möglich ist: Beim Waschen des Niederschlages sind Minderbefunde zu erwarten, dagegen täuschen Reste des Zentrifugates am Niederschlag eine zu hohe Adsorptionskapazität vor. Wir haben das Problem dadurch gelöst, daß wir die am zentrifugierten Niederschlag verbliebene Flüssigkeitsmenge durch Wägen bestimmten und den darin enthaltenen Spurenelement-Anteil mit Hilfe der zuvor ermittelten Konzentration im Zentrifugat in Rechnung stellten.

Nicht für alle Spurenelemente und Niederschläge war es erforderlich, alle vier Versuchsreihen durchzuführen. Zeigte sich etwa in der Versuchsreihe I keine ausgeprägte Sorption eines Spurenelementes (Sorptionsgrad $< 10\%$), so wurde auf die Reihen II, III, und IV verzichtet. Hatte sich in den Versuchsreihen I und II ergeben, daß ein Spurenelement von

einem bestimmten Niederschlag zwar mitgerissen wird, der Sorptionsvorgang nach Aussage der Versuchsreihe III jedoch nicht reversibel ist, also kein Fall von Adsorption vorliegt, so wurde auf die Versuchsreihe IV verzichtet.

Um Wiederholungen zu vermeiden, wird im folgenden Text sowie in den Bildunterschriften die jeweils vorliegende Versuchsanordnung nur noch mit dem Hinweis "Versuchsreihe I, Versuchsreihe II" usw. beschrieben.

4.2. Untersuchung über die Sorption von Spurenelementen an Silberchlorid

Nach Aussage der Versuchsreihe I bleiben folgende Spurenelemente über den gesamten Verlauf der Fällung von AgCl zu mehr als 95% in Lösung:

Nicht sorbierte Elemente:

Ni(II), Co(II), Mn(II), Zn(II), Cu(II), Fe(III), Ga(III), In(III), Rh(III), Cr(III), La(III), Ce(III), Ce(IV), Sn(IV), Th(IV), U(VI) und Re(VII).

Dagegen werden folgende Elemente vom Niederschlag mitgerissen:

Sorbierte Elemente:

Hg(II), Cd(II), Pd(II), Pb(II), Tl(I), Tl(III), Bi(III) und Au(III).

4.2.1. Sorption von Blei an Silberchlorid

Blei wird nur bei Chloridüberschuß von AgCl sorbiert, in

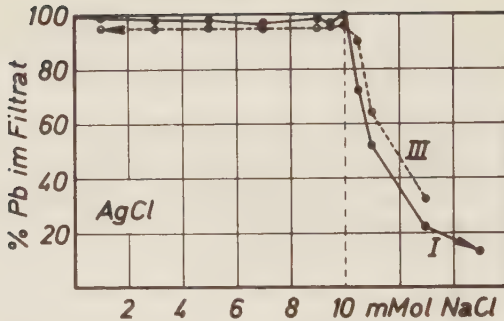
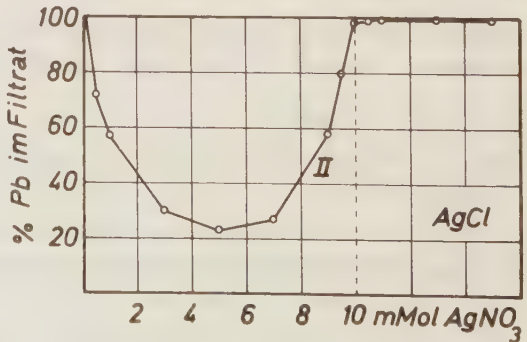


Abb. 1
Sorption von
Pb(II) an AgCl,
Versuchsreihe
I und III

Gegenwart von Silber bleibt es vollständig in Lösung. (Versuchsreihe I und II, Abb. 1 und Abb. 2). Aus der Versuchsreihe III folgt, daß der Sorptionsvorgang praktisch vollständig reversibel ist (Abb. 1). Da Bleichlorid unter den Versuchsbedingungen noch nicht ausfällt, müssen die Blei-Ionen adsorptiv am Niederschlag gebunden sein. Zu dem gleichen Ergebnis führt die Versuchsreihe IV: Unter den gewählten Bedingungen werden an 10 mMol AgCl etwa 10 mg Pb(II) adsorbiert (Abb. 3). Über die Abhängigkeit der Adsorption

Abb. 2
Sorption von Pb(II)
an AgCl, Versuchs-
reihe II



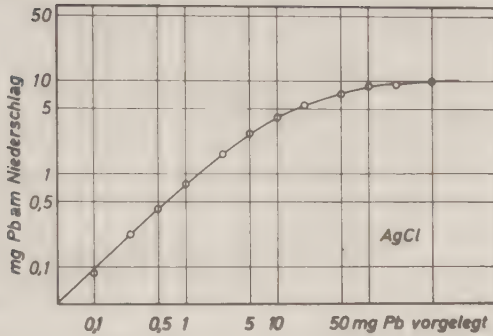


Abb. 3
Sorption von Pb(II)
an AgCl, Versuchs-
reihe IV

von der Acidität der Probelösung siehe Kap. 4.9.

4.2.2. Sorption von Cadmium an Silberchlorid

Cadmium wird ebenso wie Blei nur bei Chloridüberschuß von AgCl adsorbiert (Versuchsreihe I und II, Abb. 4 und Abb. 5). Auch hier ist der Sorptionsvorgang nach Aussage der Versuchsreihe III praktisch vollständig reversibel; Cd(II) wird also ebenfalls adsorbiert (Abb. 4). Eine Bestätigung liefert ferner die Versuchsreihe IV: an 10 mMol AgCl werden unter den Fällungsbedingungen bis zu etwa 6 mg Cd(II) adsorptiv gebunden (Abb. 6).

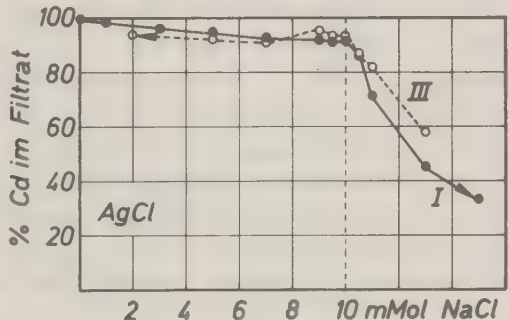


Abb. 4
Sorption von Cd(II)
an AgCl, Versuchs-
reihe I und III

Abb. 5
Sorption von Cd(II)
an AgCl, Versuchs-
reihe II

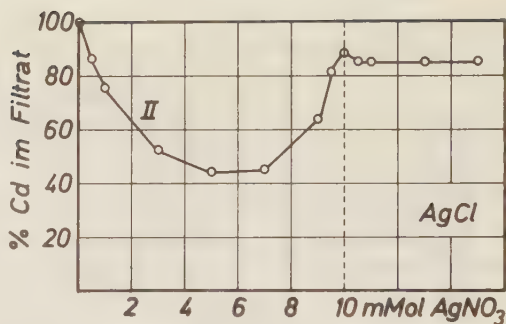
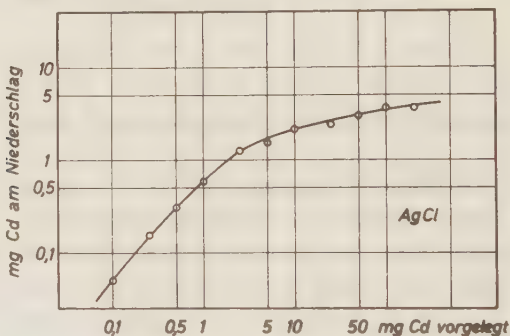


Abb. 6
Sorption von Cd(II)
an AgCl, Versuchs-
reihe IV



4.2.3. Sorption von Tl(I) an Silberchlorid

Die Ergebnisse der Versuchsreihen I-III zeigen, daß auch die Sorption von Tl(I) erst bei Chloridüberschuß einsetzt (Abb. 7 und Abb. 8). Der Sorptionsvorgang ist weitgehend reversibel (Abb. 7). In der Versuchsreihe IV ist zwar der Ansatz für einen waagerechten Verlauf der Sorptionskurve erkennbar (Sättigung der Oberfläche), oberhalb von 12 mg Tl(I) in der Ausgangslösung fällt jedoch TlCl aufgrund seiner nur begrenzten Löslichkeit selbst aus (Abb. 9). Insgesamt werden bis zu 2,5 mg Tl(I) pro 10 mMol AgCl adsorptiv gebunden. Über die Abhängigkeit der Adsorption von der

Acidität der Probelösung siehe Kap. 4.9.

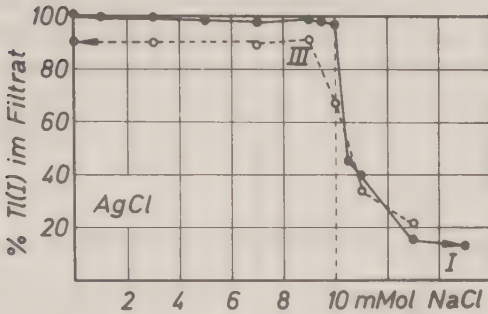


Abb. 7
Sorption von Tl(I)
an AgCl, Versuchs-
reihe I und III

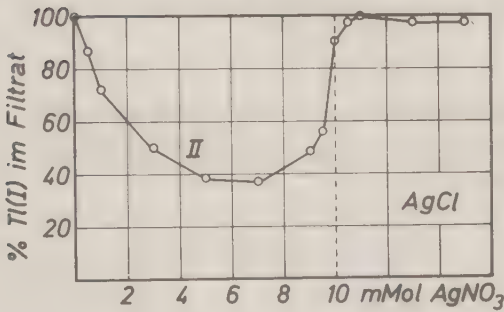
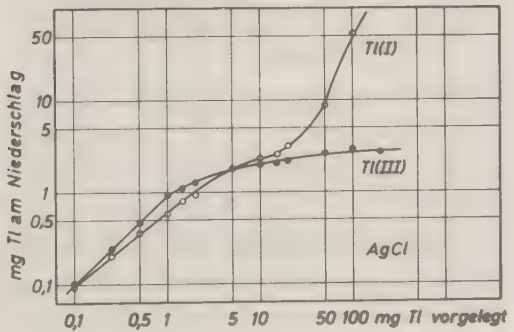


Abb. 8
Sorption von Tl(I)
an AgCl, Versuchs-
reihe II

Abb. 9
Sorption von Tl(I)
an AgCl, Versuchs-
reihe IV



4.2.4. Sorption von Tl(III) an Silberchlorid

Wie aus Abb. 10 ersichtlich, wird Tl(III) in der Versuchsreihe I von AgCl auch schon vor Erreichen des Äquivalenzpunktes, also in Gegenwart von Silber, merklich mitgerissen.

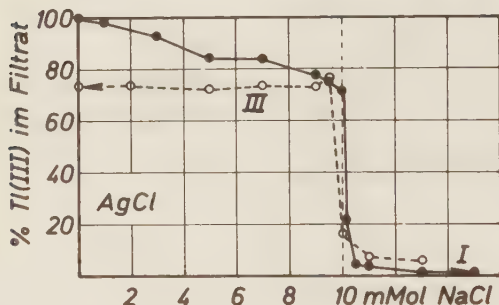


Abb. 10
Sorption von Tl(III)
an AgCl, Versuchs-
reihe I und III

Übereinstimmend damit findet man in der Versuchsreihe II bei Silberüberschuß nur ca. 80% des eingesetzten Tl(III) wieder in Lösung (Abb. 11).

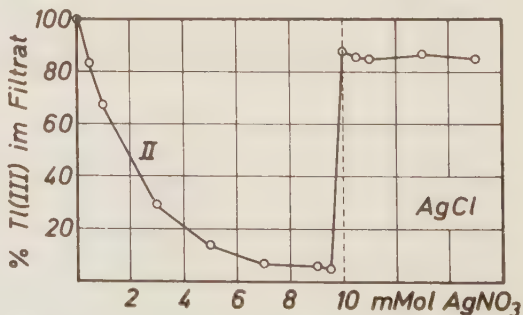


Abb. 11
Sorption von Tl(III)
an AgCl, Versuchs-
reihe II

Der Sorptionsvorgang ist nur für den Teil des mitgerissenen Tl(III) reversibel, der in der Versuchsreihe I erst nach Überschreiten des Äquivalenzpunktes an den Niederschlag

geht (Versuchsreihe III, Abb. 10). Demnach wird nur dieser Anteil durch ladungsbedingte Adsorption vom Niederschlag festgehalten. In der Versuchsreihe IV (Abb. 9) zeigt sich, daß der AgCl -Niederschlag (10 mMol) unter den Versuchsbedingungen bis zu etwa 2,5 mg Tl(III) adsorbiert. Versuche über den Einfluß der Acidität auf die Sorption siehe in Kap. 4.9.

4.2.5. Sorption von Wismut an Silberchlorid

Die Ergebnisse der Versuchsreihen I-IV sind in den Abb. 12-14 wiedergegeben. Auch Wismut wird in der Versuchsreihe I bis zu 30% schon vor Erreichen des Äquivalenzpunktes mitgerissen; bei Chloridüberschuß nimmt die Sorption sprunghaft zu.

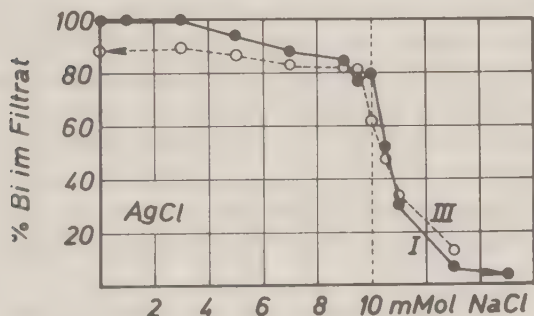


Abb. 12
Sorption von Bi(III)
an AgCl , Versuchs-
reihe I und III

Der Sorptionsvorgang ist nur begrenzt reversibel (Versuchsreihe III, Abb. 12). Interessant ist der in der Versuchsreihe IV gefundene Verlauf der Sorptionskurve (Abb. 14, Kurve I): Nach anfänglichem Anstieg unter 45° flacht die Kurve im Bereich von 1-8 mg Bi in der Probelösung ab, steigt aber

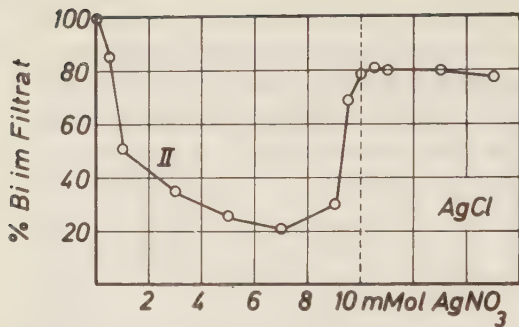


Abb. 13
Sorption von Bi(III)
an AgCl , Versuchs-
reihe II

dann plötzlich steiler als 45° wieder an. Oberhalb von 12 mg Bi schließlich erhält man wieder eine unter 45° ansteigende Gerade. Dieser eigenartige Verlauf läßt sich leicht deuten: Kleine Wismutmengen werden vollständig vom Niederschlag adsorbiert, entsprechend dem Anstieg der Kurve unter 45° . Im Bereich von 1–8 mg Bi nähert man sich der Sättigung des Niederschlages. An einer bestimmten Stelle wird das Löslichkeitsprodukt von BiOCl überschritten, ohne daß jedoch diese Verbindung schon ausfällt. Mit weiter ansteigender Wismutkonzentration in der Ausgangslösung wird bei 10 mg Bi die Übersättigung der Lösung plötzlich aufgehoben, BiOCl fällt vermehrt aus, erkennbar an dem steiler als 45° verlaufenden Kurvenabschnitt. Oberhalb von 12 mg Bi

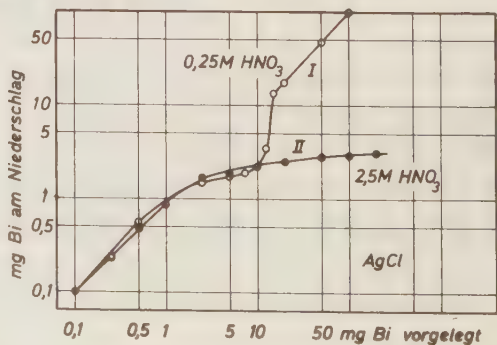


Abb. 14
Sorption von Bi(III)
an AgCl , Versuchs-
reihe IV

findet man das gesamte Wismut wieder am Niederschlag, teils adsorbiert, teils als BiOCl gefällt. Für diese Deutung gibt es eine weitere Stütze: Erhöht man in der Versuchsreihe IV die Säurekonzentration, so wird dadurch die Adsorption des Wismuts nicht beeinflusst, die Löslichkeit von BiOCl nimmt jedoch merklich zu. Dementsprechend vereinfacht sich die Sorptionskurve und verläuft auch bei hohen Wismutkonzentrationen waagerecht (Abb. 14, Kurve II). Unter den Versuchsbedingungen adsorbieren 10 mmol AgCl bis zu 2,3 mg Bi(III) .

4.2.6. Sorption von Palladium an Silberchlorid

Aus den Abb. 15 und 16 (Versuchsreihen I-III) sieht man, daß Palladium sehr stark von Silberchlorid adsorbiert wird. Auch hier wird ein großer Teil schon vor Erreichen des Äquivalenzpunktes vom Niederschlag mitgerissen.

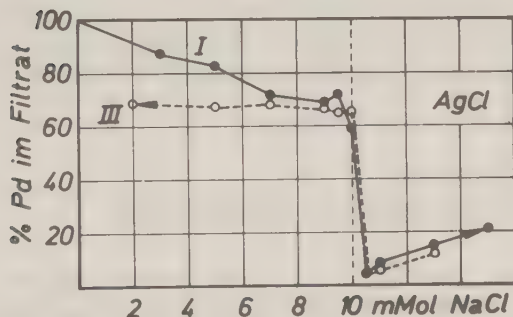


Abb. 15
Sorption von Pd(II)
an AgCl , Versuchs-
reihe I und III

Auffallend ist, daß der Sorptionsgrad von Pd(II) mit zunehmendem Chlorid-Überschuß wieder geringer wird. In gleicher Weise ist auch der in der Versuchsreihe II mitgerissene Anteil zu Beginn der Fällung relativ gering (Abb. 16). Als Ursache dafür sehen wir die Komplexbildung des Palladiums zu

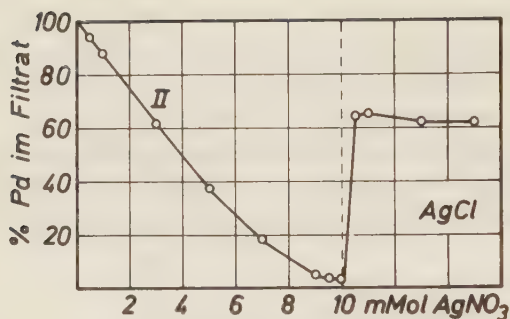


Abb. 16
Sorption von Pd(II)
an AgCl, Versuchs-
reihe II

PdCl_4^{2-} an, die in Konkurrenz zur Adsorption von Pd^{2+} steht. Wegen der gleichgerichteten Ladung von Komplex und Niederschlag in diesem Fällungsbereich wird PdCl_4^{2-} selbst nicht adsorbiert. Aus der Versuchsreihe III (Abb. 15) geht weiterhin hervor, daß der Sorptionsvorgang für Pd(II) nur zu etwa 70% reversibel ist. Die Versuchsreihe IV konnte nicht durchgeführt werden, da halogenidfreie Palladiumnitrat-Lösungen in der notwendigen Konzentration nicht herstellbar sind.

4.2.7. Sorption von Quecksilber an Silberchlorid

Auffällig im Verhalten von Hg(II) ist die starke Sorption schon vor Erreichen des Äquivalenzpunktes in der Versuchsreihe I bzw. die verzögerte Ablösung des Quecksilbers vom Niederschlag in der Versuchsreihe II bei Silberüberschuß (Abb. 17 und 18). Der Sorptionsvorgang ist jedoch nahezu vollständig reversibel, Quecksilber wird also adsorbiert (Abb. 17). Zu dem gleichen Ergebnis führt auch die Versuchsreihe IV: 10 mMol AgCl binden unter den Versuchsbe-

dingungen bis zu 9,8 mg Hg an der Oberfläche (Abb. 19).

Abb. 17
Sorption von Hg(II)
an AgCl, Versuchs-
reihe I und III

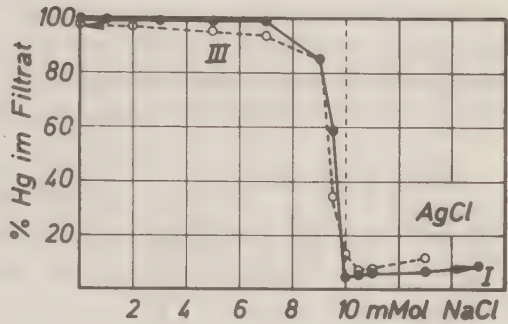


Abb. 18
Sorption von Hg(II)
an AgCl, Versuchs-
reihe II

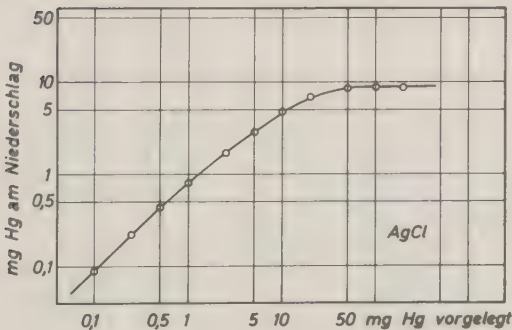
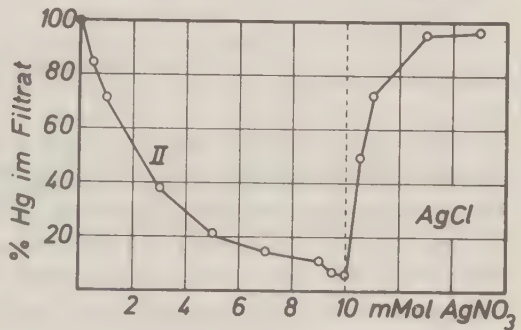


Abb. 19
Sorption von Hg(II)
an AgCl, Versuchs-
reihe IV

4.2.8. Sorption von Gold an Silberchlorid

Da es nicht möglich ist, brauchbare halogenidfreie Gold(III)-Lösungen herzustellen, wurde lediglich die Versuchsreihe II durchgeführt, wobei Gold als $\text{H[AuCl}_4\text{]}$ eingesetzt wurde.

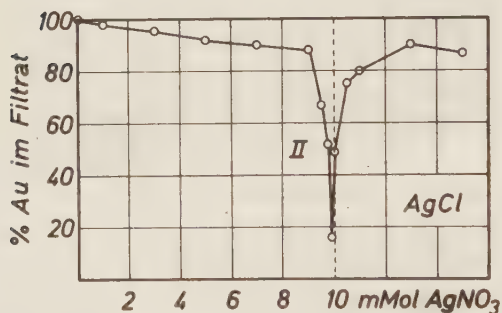


Abb. 20
Sorption von Au(III)
an AgCl , Versuchs-
reihe II

Es zeigt sich, daß Au nur in einem engen Gebiet unmittelbar vor dem Äquivalenzpunkt der Fällung vollständig mitgerissen wird; sowohl bei großem Überschuß von Chlorid als auch von Silber bleibt es dagegen weitgehend in Lösung (Abb. 20). Wir vermuten auch hier, daß die Komplexbildung des Goldes zu AuCl_4^- -Anionen in Konkurrenz zur Adsorption von Au^{3+} steht.

4.3. Untersuchung über die Sorption von Spurenelementen an Silberbromid

Nach Aussage der Versuchsreihe I bleiben folgende Spurenelemente über den gesamten Verlauf der AgBr-Fällung zu mehr als 95% in Lösung:

Nicht sorbierte Elemente:

Ni(II), Co(II), Zn(II), Cu(II), Mn(II), In(III), Ga(III), Fe(III), Rh(III), La(III), Ce(III), Ce(IV), Th(IV), U(VI) und Re(VII).

Dagegen werden folgende Elemente vom Niederschlag mitgerissen:

Sorbierte Elemente:

Pb(II), Cd(II), Pd(II), Hg(II), Tl(I), Tl(III), Bi(III) und Au(III). In geringem Umfang werden auch Sn(IV) und Cr(III) vom Niederschlag mitgerissen, der Sorptionsgrad liegt aber unter 10%. Wegen der schwachen Effekte wurde auf weitere Versuche mit diesen beiden Elementen verzichtet.

4.3.1. Sorption von Blei an Silberbromid

Die Versuchsreihe I liefert den in Abb. 21 gezeichneten Verlauf der Sorption von Blei an AgBr.

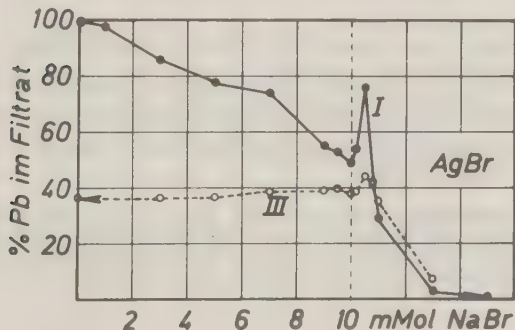


Abb. 21
Sorption von Pb(II)
an AgBr, Versuchs-
reihe I und III

Die ungewöhnliche Spitze im Diagramm bei 10,5 mMol NaBr sowie die Meßpunkte auf den Flanken sind exakt reproduzierbar. Man findet sie bei geringem Bromidüberschuß auch in den anderen Versuchsreihen (Abb. 22).

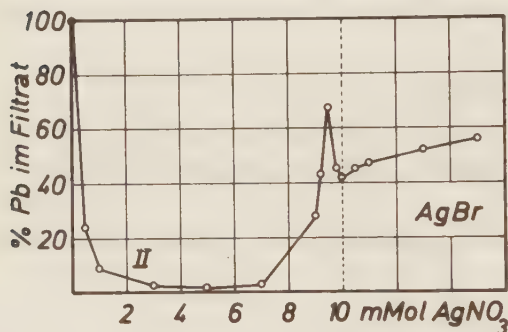


Abb. 22
Sorption von Pb(II)
an AgBr, Versuchs-
reihe II

Der eigentliche Kurvenverlauf bleibt erhalten, auch wenn man unter den Bedingungen der Versuchsreihe I die Schütteldauer in weiten Grenzen variiert (Abb. 23).

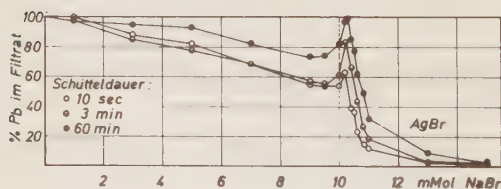
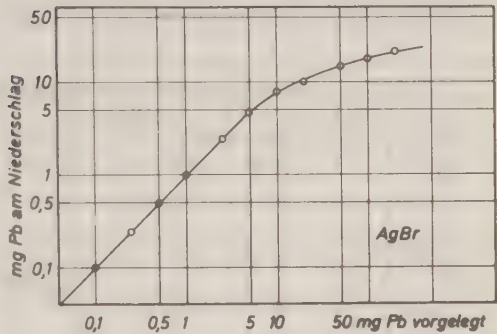


Abb. 23
Abhängigkeit der
Sorption von der
Schütteldauer, Ver-
suchssreihe I

Setzt man dagegen das Blei erst nach der AgBr-Fällung zu, so bleibt die Spitze aus, und man findet den üblichen Verlauf einer Adsorption. Eine Erklärung für das merkwürdige Verhalten des Bleis an Silberbromid können wir bisher nicht geben.

Nach Aussage der Versuchsreihe III ist der Sorptionsvorgang nur zu etwa 40% reversibel (Abb. 21). Der AgBr-Niederschlag

Abb. 24
Sorption von Pb(II)
an AgBr, Versuchs-
reihe IV



(10 mMol) adsorbiert unter den Versuchsbedingungen bis zu 25 mg Pb(II) (Versuchsreihe IV, Abb. 24).

4.3.2. Sorption von Cadmium an Silberbromid

Die Messungen der Versuchsreihe I zeigen, daß Cadmium in nur geringem Umfang (maximal 20%) bei Bromidüberschuß adsorbiert wird. Eine gewisse Sorption wird auch schon vor Erreichen des Äquivalenzpunktes beobachtet (Abb. 25).

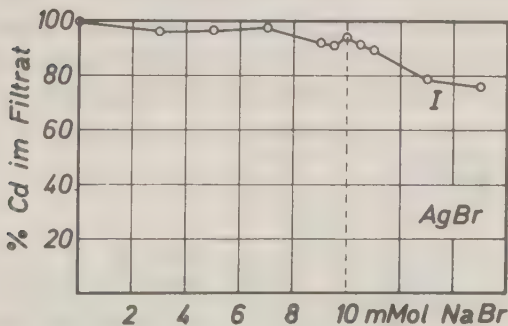


Abb. 25
Sorption von Cd(II)
an AgBr, Versuchs-
reihe I

In der Versuchsreihe II zeigt sich ebenfalls ein nur geringer Sorptionsgrad (Abb. 26). Aus diesem Grunde wurde auf

die weiteren Versuchsreihen III und IV verzichtet.

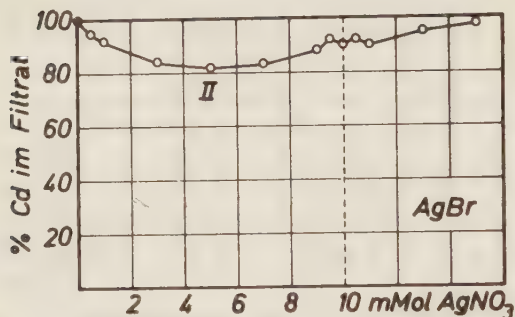


Abb. 26
Sorption von Cd(II)
an AgBr, Versuchs-
reihe II

4.3.3. Sorption von Thallium(I) an Silberbromid

Aus Abb. 27 kann man erkennen, daß Tl(I) nur bei Bromidüberschuß von AgBr sorbiert wird. Bemerkenswert ist aber die Abnahme des Sorptionsgrades mit steigender Bromidkonzentration. Als Ursache dafür nehmen wir eine Komplexbildung des Thalliums zu anionischem Bromothallat an, die in Konkurrenz zur Adsorption von Tl^+ steht. Es kann jedoch nicht ohne weiteres entschieden werden, ob Thallium in dieser Komplexverbindung tatsächlich noch einwertig vorliegt; ein Bromokomplex von Tl(I) ist unseres Wissens in der Literatur nicht

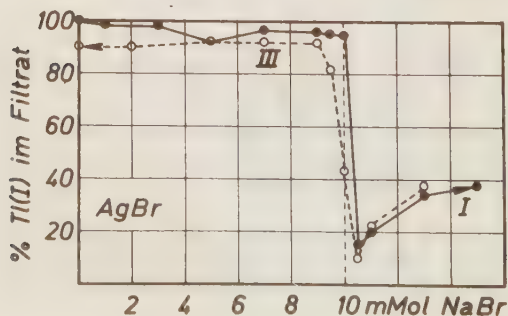
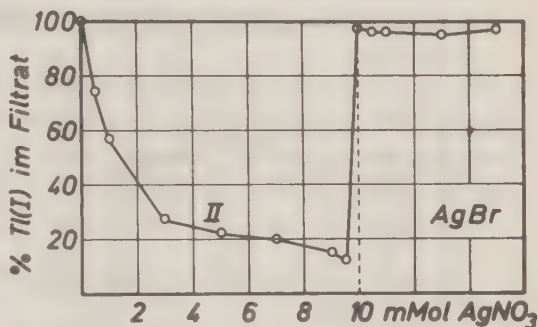


Abb. 27
Sorption von Tl(I)
an AgBr, Versuchs-
reihe I und III

beschrieben. Wegen der bekannten Stabilität des Tetrabromothallats(III) dagegen ist eine Oxydation so kleiner Thalliummengen unter den Versuchsbedingungen nicht auszuschließen. Für diese Vermutung spricht auch der bei Bromidüberschuß gleiche Verlauf der Sorptionskurve für beide Wertigkeitsstufen des Thalliums (siehe auch Abb. 30).

Abb. 28
Sorption von Tl(I)
an AgBr, Versuchs-
reihe II



In der Versuchsreihe II ist ein besonderer Einfluß der Komplexbildung auf die Adsorption von Tl(I) nicht zu beobachten (Abb. 28). Der Sorptionsvorgang ist nach Aussage der Versuchsreihe III praktisch vollständig reversibel, Tl(I) wird also adsorbiert (Abb. 27). Eine Bestätigung dieser Annahme durch die Versuchsreihe IV ist nicht möglich, weil schon bei wenig erhöhter Tl(I)-Konzentration das Löslichkeitsprodukt von TlBr überschritten wird, so daß Adsorption und Ausfällung von TlBr stetig ineinander übergehen (Abb. 29).

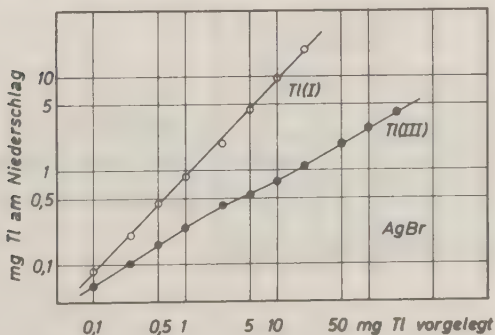


Abb. 29
Sorption von Tl
an AgBr, Versuchs-
reihe IV

4.3.4. Sorption von Thallium(III) an Silberbromid

In der Versuchsreihe I zeigt sich, ebenso wie bei dem entsprechenden Versuch an AgCl, daß Tl(III) auch von AgBr schon vor Erreichen des Äquivalenzpunktes bis zu 20% vom Niederschlag mitgerissen wird (Abb. 30). Der Sorptionsgrad ist, ebenso wie bei Tl(I), hinter dem Äquivalenzpunkt infolge Komplexbildung mit steigender Bromid-Konzentration rückläufig.

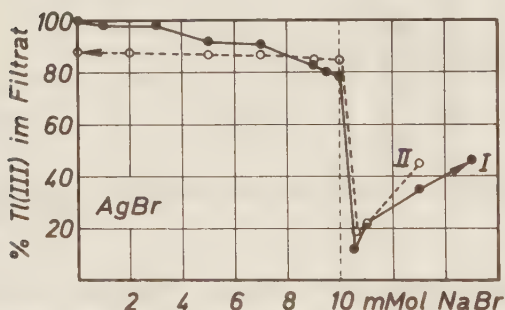


Abb. 30
Sorption von Tl(III)
an AgBr, Versuchs-
reihe I und III

In der Versuchsreihe II deutet sich ebenfalls eine Komplexbildung an: Der Sorptionsgrad nimmt zu Beginn der Fällung nur langsam zu (Abb. 31). Der Sorptionsvorgang ist zu etwa 85% reversibel (Versuchsreihe III, Abb. 30). Wegen der Komplexbildung des Thalliums in Konkurrenz zur Adsorption wird

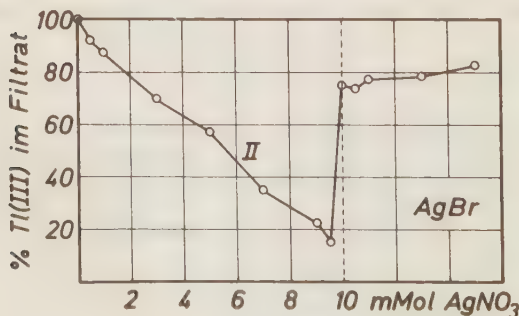


Abb. 31
Sorption von Tl(III)
an AgBr, Versuchs-
reihe II

erst bei sehr hohen Tl(III)-Konzentrationen eine vollständige Belegung der aktiven AgBr-Oberfläche erreicht. Daher erhält man in der Versuchsreihe IV selbst bei 200 mg Tl(III) in der Ausgangslösung noch keine Sättigung der Oberfläche (Abb. 29).

4.3.5. Sorption von Wismut an Silberbromid

In der Versuchsreihe I beobachtet man eine sehr starke Sorption von Bi(III) an AgBr (Abb. 32). Ebenso wird das Spurenelement in der Versuchsreihe II schon gleich zu Beginn der Fällung vom Niederschlag praktisch vollständig mitgerissen (Abb. 33).

Abb. 32
Sorption von Bi(III)
an AgBr, Versuchs-
reihe I und III

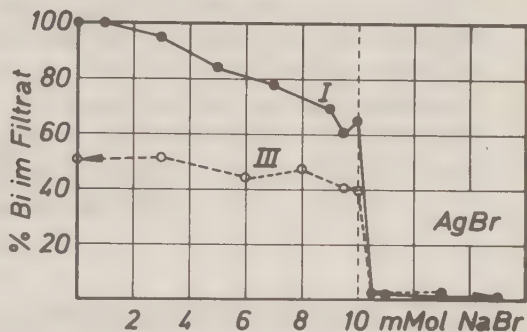
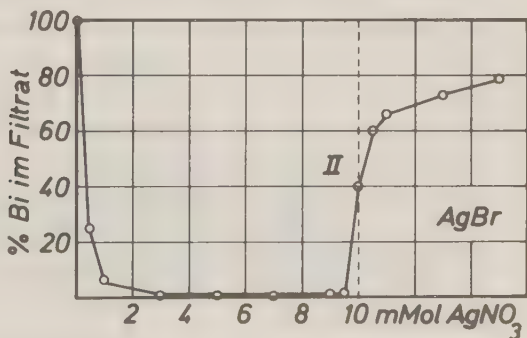


Abb. 33
Sorption von Bi(III)
an AgBr, Versuchs-
reihe II



Der Sorptionsvorgang ist allerdings nur zu etwa 50% reversibel (Versuchsreihe III, Abb. 32). In der Versuchsreihe IV ergeben sich mit AgBr die gleichen Schwierigkeiten wie bei der AgCl-Fällung, BiOBr fällt aus, bevor die Oberfläche von AgBr mit Bi(III) abgesättigt ist. Durch Erhöhen der Säurekonzentration in der Ausgangslösung läßt sich die Ausfällung von BiOBr hinausschieben, und man erhält bei hohen Wismutkonzentrationen auch hier einen waagerechten Verlauf der Sorptionskurve (Abb. 34). Von 10 mMol AgBr werden unter den Versuchsbedingungen bis zu 12 mg Bi(III) adsorbiert.

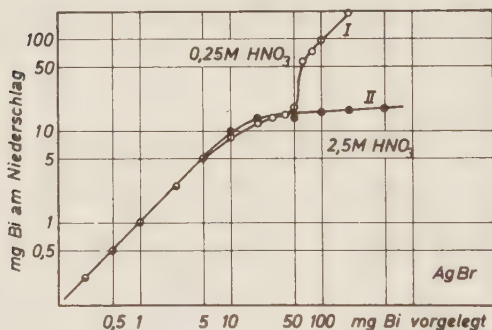


Abb. 34
Sorption von Bi(III)
an AgBr, Versuchs-
reihe IV

4.3.6. Sorption von Palladium an Silberbromid

In der Versuchsreihe I findet man eine fast vollständige Sorption von Palladium an AgBr (Abb. 35); aber auch hier

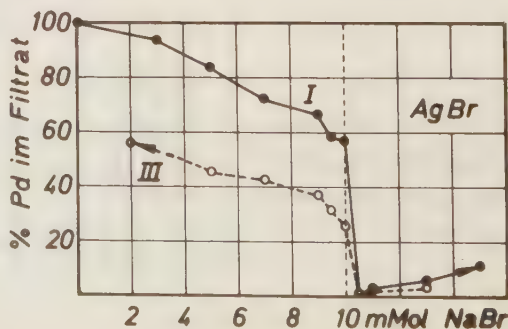


Abb. 35
Sorption von Pd(II)
an AgBr, Versuchs-
reihe I und III

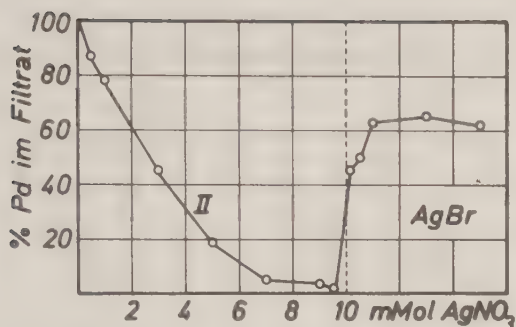


Abb. 36
Sorption von Pd(II)
an AgBr, Versuchs-
reihe II

nimmt der Sorptionsgrad infolge Komplexbildung zu PdBr_4^{2-} mit steigender überschüssiger Bromid-Konzentration ab. Ein beträchtlicher Anteil des eingesetzten Palladiums (ca. 40%) wird schon vor Erreichen des Äquivalenzpunktes vom Niederschlag mitgerissen. Der Einfluß der Komplexbildung zeigt sich auch in der Versuchsreihe II: Vollständige Sorption erhält man erst kurz vor Erreichen des Äquivalenzpunktes (Abb. 36). Der Sorptionsvorgang ist nur zu etwa 50% reversibel (Abb. 35). Die Versuchsreihe IV konnte nicht durchgeführt werden (siehe 4.2.6.).

4.3.7. Sorption von Quecksilber an Silberbromid

Wie aus der Versuchsreihe I hervorgeht, wird Quecksilber lediglich im Äquivalenzpunkt der Fällung praktisch vollständig vom Niederschlag mitgerissen (Abb. 37). Allerdings beobachtet man eine gewisse Sorption auch schon vor Erreichen des Äquivalenzpunktes. Auffällig ist die sehr starke Abnahme des Sorptionsgrades mit steigender Bromidkonzentration, die in Übereinstimmung mit der Bildung stabiler anionischer Quecksilberbromo-Komplexe steht. In gleicher Weise zeigt sich der Einfluß der Komplexbildung in der Versuchsreihe II

Abb. 37
Sorption von Hg(II)
an AgBr, Versuchs-
reihe I und III

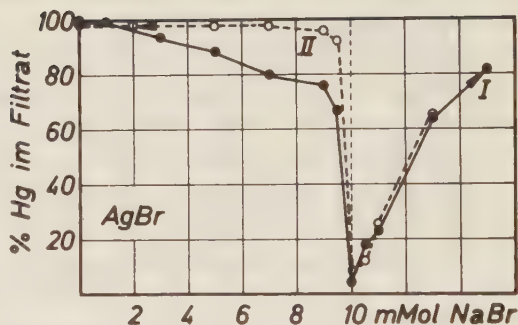
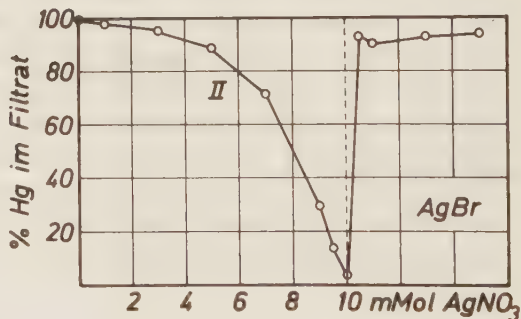


Abb. 38
Sorption von Hg(II)
an AgBr, Versuchs-
reihe II



(Abb. 38). Auch hier ist die Adsorption auf einen engen Bereich vor dem Äquivalenzpunkt beschränkt. Bemerkenswert ist die vollständige Reversibilität der Sorption (Versuchsreihe III, Abb. 37). Wegen der starken Komplexbildung des Quecksilbers wurde auf die Versuchsreihe IV verzichtet (siehe auch 4.3.3.).

4.3.8. Sorption von Gold an Silberbromid

Da brauchbare, halogenidfreie Goldlösungen nicht herzustellen

sind, wurde nur die Versuchsreihe II durchgeführt (siehe 4.2.8.). Dabei beobachtet man eine vollständige Sorption von Au(III) nur im Äquivalenzpunkt der Fällung.

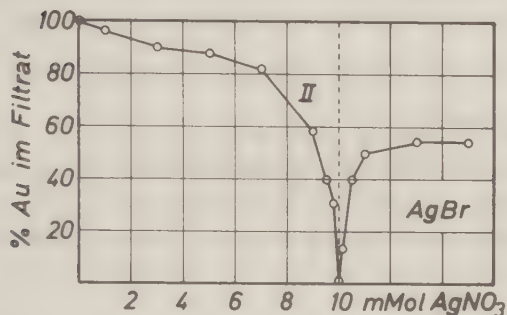


Abb. 39
Sorption von Au(III)
an AgBr, Versuchs-
reihe II

Bei größerem Bromidüberschuß überwiegt die Komplexbildung gegenüber der Adsorption. Nach Überschreiten des Äquivalenzpunktes (Silberüberschuß) geht die eingesetzte Goldmenge jedoch nur zu etwa 50% wieder in Lösung (Abb. 39).

4.4. Untersuchung über die Sorption von Spurenelementen an Silberjodid

Nach Aussage der Versuchsreihe I bleiben folgende Spurenelemente über den gesamten Verlauf der AgJ-Fällung zu mehr als 95% in Lösung:

Nicht sorbierte Elemente:

Ni(II), Co(II), Mn(II), Zn(II), Fe(III), Ga(III), In(III), La(III), Ce(III), Ce(IV), U(VI), und Re(VII).

Dagegen werden folgende Elemente vom AgJ-Niederschlag mitgerissen:

Sorbierte Elemente:

Pb(II), Pd(II), Bi(III), Hg(II), Tl(I), Tl(III), Cd(II), Th(IV) und Cu. Bei Cr(III) und Rh(III) wurde nur eine sehr geringe Sorption festgestellt (Sorptionsgrad <10%).

Anhand der bekannten Löslichkeiten der Jodide dieser Elemente wurde berechnet, daß das Löslichkeitsprodukt von TlJ, CuJ, PbJ₂, HgJ₂ und BiJ₃ unter den Versuchsbedingungen nach Fällung des Silbers schon bei geringem Jodidüberschuß überschritten sein müßte. Über die Löslichkeit von PdJ₂, das ebenfalls als schwerlöslich beschrieben wird, fehlen in der Literatur entsprechende Zahlenangaben. Der Schluß, daß diese Verbindungen nun auch in jedem Fall zusammen mit Silberjodid allein aufgrund ihrer Schwerlöslichkeit ausfallen, ist jedoch nicht zwingend. Wenigstens für einige dieser Elemente läßt sich nämlich indirekt beweisen, daß sie zunächst vom Niederschlag adsorbiert werden. In das Löslichkeitsprodukt der Jodide gehen dann nur noch die im Adsorptionsgleichgewicht in Lösung verbleibenden Reste der Spurenelemente ein. Auf Einzelheiten soll jedoch hier nicht eingegangen werden, da sie in der abschließenden Diskussion dieser

Arbeit im Zusammenhang behandelt werden. Trotz dieser Schwierigkeiten bei der Deutung der Sorptionsvorgänge an Silberjodid wurden, soweit möglich, die üblichen Versuchsreihen mit den oben genannten Elementen durchgeführt.

4.4.1. Sorption von Blei an Silberjodid

Nach älteren Arbeiten von FAJANS und BEER (8) wird Pb(II) von Silberjodid adsorptiv mitgerissen. Bei den Fällungsversuchen dieser Autoren war die eingesetzte Bleikonzentration (Th B) so gering, daß das Löslichkeitsprodukt von PbJ_2 mit Sicherheit nicht überschritten werden konnte.

Einen analogen Verlauf der Sorption findet man auch unter unseren Versuchsbedingungen trotz höherer Bleikonzentration. Wie aus Abb. 40 hervorgeht, wird Pb(II) von AgJ in der Versuchsreihe I erst bei Jodidüberschuß mitgerissen.

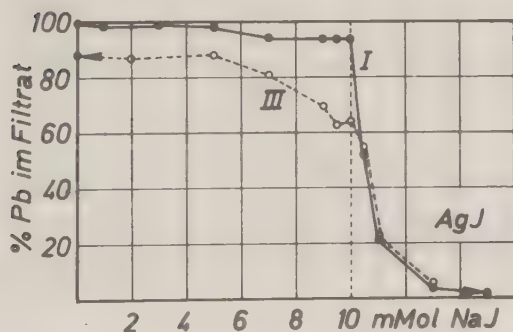
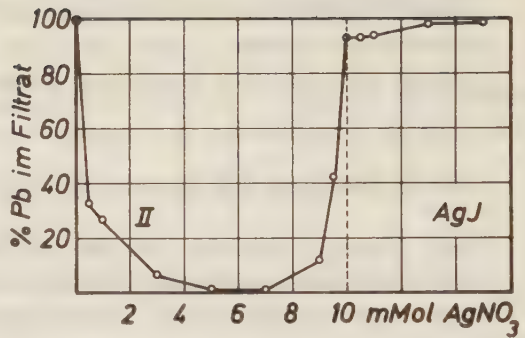


Abb. 40
Sorption von Pb(II)
an AgJ , Versuchs-
reihe I und III

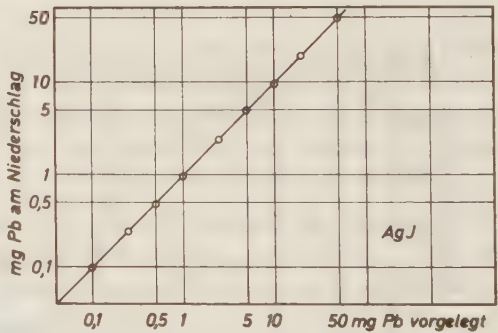
Die Sorption wird, wie auch die Versuchsreihe II zeigt, erst bei größerem Jodidüberschuß praktisch vollständig (Abb. 41); nach Aussage der Versuchsreihe III ist die Sorptionsreaktion unter den Versuchsbedingungen zu mehr als 80% reversibel

Abb. 41
Sorption von Pb(II)
an AgJ, Versuchs-
reihe II



(Abb. 40). Wegen der geringen Löslichkeit fällt Bleijodid in der Versuchsreihe IV schon vor Erreichen der Absättigung des Niederschlages mit Blei-Ionen aus; die Adsorption kleinerer und die Ausfällung größerer Bleimengen gehen stetig ineinander über. Daher liegen die Meßwerte auf einer Geraden (Abb. 42).

Abb. 42
Sorption von Pb(II)
an AgJ, Versuchs-
reihe IV



4.4.2. Sorption von Wismut an Silberjodid

Wismut wird lediglich bei sehr geringem Jodidüberschuß von AgJ mitgerissen; mit steigender Jodidkonzentration sinkt

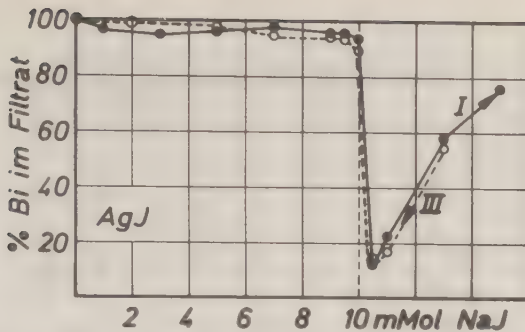


Abb. 43
Sorption von Bi(III)
an AgJ, Versuchs-
reihe I und III

der Sorptionsgrad infolge Komplexbildung zu BiJ_4^- und höheren anionischen Komplexen (Abb. 43). Dies zeigt sich deutlich auch in der Versuchsreihe II (Abb. 44). Der Sorptionsvorgang ist vollständig reversibel, wie aus Versuchsreihe III hervorgeht (Abb. 43). Wegen der starken Komplexbildung wurde auf die Versuchsreihe IV verzichtet.

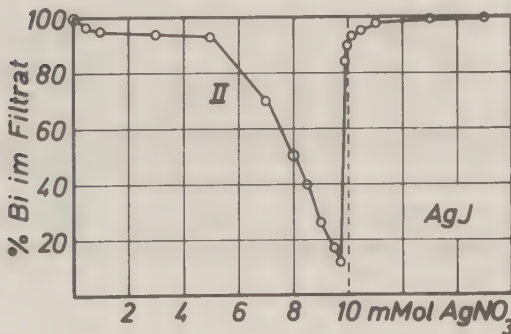


Abb. 44
Sorption von Bi(III)
an AgJ, Versuchs-
reihe II

4.4.3. Sorption von Cadmium an Silberjodid

Nur in unmittelbarer Umgebung des Äquivalenzpunktes in der Versuchsreihe I findet man eine schwache Sorption des Cadmiums (Sorptionsgrad etwa 10%) (Abb. 45). Ebenso gering ist

Abb. 45
Sorption von Cd(II)
an AgJ, Versuchs-
reihe I

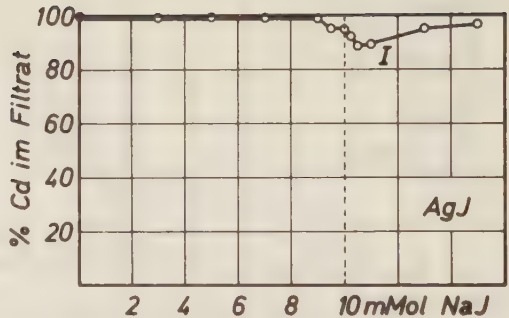
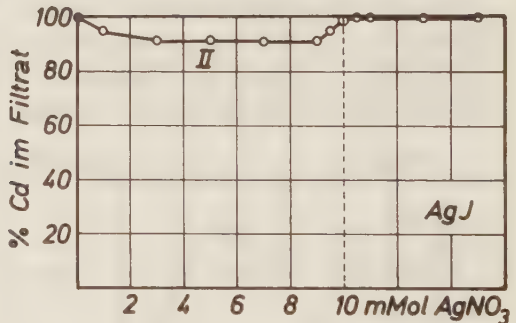


Abb. 46
Sorption von Cd(II)
an AgJ, Versuchs-
reihe II



die Sorption in der Versuchsreihe II (Abb. 46). Wegen des geringen Sorptionsgrades wurde auf die weiteren Versuchsreihen verzichtet.

4.4.4. Sorption von Thallium(I) an Silberjodid

Nach Aussage der Versuchsreihe I wird Tl(I) in Gegenwart überschüssigen Jodids quantitativ von AgJ mitgerissen (Abb. 47). Zu dem gleichen Ergebnis führt die Versuchsreihe II (Abb. 48). Der Sorptionsvorgang ist fast vollständig reversibel (Versuchsreihe III, Abb. 47). Daraus darf jedoch

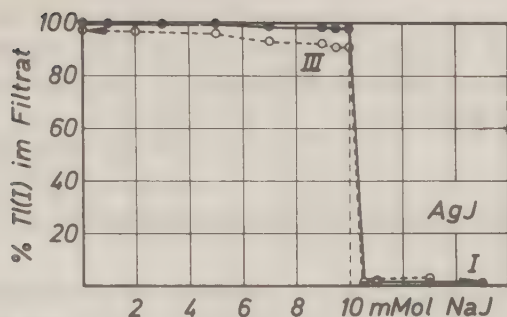


Abb. 47
Sorption von Tl(I)
an AgJ, Versuchs-
reihe I und III

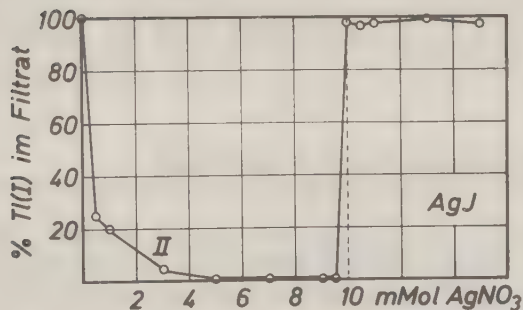
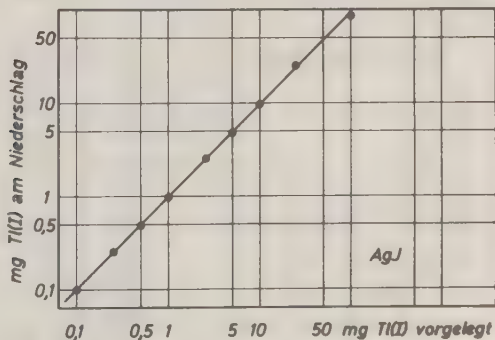


Abb. 48
Sorption von Tl(I)
an AgJ, Versuchs-
reihe II

Abb. 49
Sorption von Tl(I)
an AgJ, Versuchs-
reihe IV



noch nicht geschlossen werden, daß $Tl(I)$ adsorptiv vom Niederschlag gebunden wird. Das Löslichkeitsprodukt von TlJ ist formal um etwa 2 Zehnerpotenzen überschritten. Dementsprechend findet man in der Versuchsreihe IV eine unter 45° ansteigende Gerade (Abb. 49).

4.4.5. Sorption von Thallium(III) an Silberjodid

In den Versuchsreihen I-IV wurden innerhalb der Meßgenauigkeit des Bestimmungsverfahrens die gleichen Werte wie bei $Tl(I)$ gefunden. Die Ergebnisse sind zu erklären aufgrund der bekannten Zersetzung von TlJ_3 zu einwertigem Thallium und Bildung von TlJ bzw. der besonderen Form des Thalliumjodids als $TlJ \cdot J_2$ (20)(21).

4.4.6. Sorption von Palladium an Silberjodid

In der Versuchsreihe I beobachtet man eine praktisch vollständige Sorption des Palladiums lediglich bei geringem Jodidüberschuß (Abb. 50). Bei größerer Jodidkonzentration wird der Sorptionsgrad infolge Komplexbildung zu PdJ_4^{2-} rasch geringer. Entsprechendes findet man in der Versuchsreihe II (Abb. 51). Nach Aussage der Versuchsreihe III ist der Sorp-

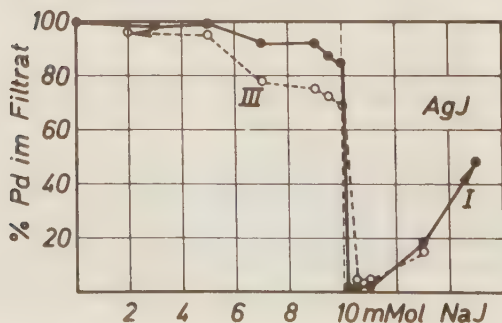
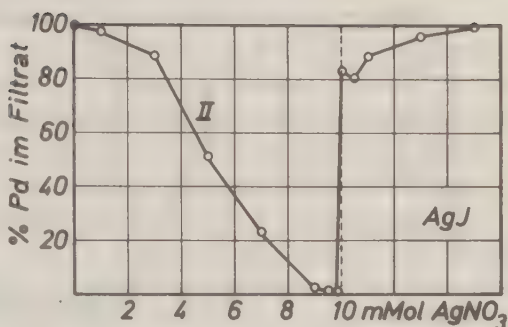


Abb. 50
Sorption von $Pd(II)$
an AgJ , Versuchs-
reihe I und III

Abb. 51
Sorption von Pd(II)
an AgJ, Versuchs-
reihe II



tionsvorgang praktisch vollständig reversibel (Versuchsreihe III, Abb. 50). Auf die Versuchsreihe IV mußte wegen der geringen Löslichkeit von $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ auch hier verzichtet werden (siehe auch 4.2.6.).

4.4.7. Sorption von Quecksilber(II) an Silberjodid

In der Versuchsreihe I wird Hg(II) ausschließlich im Äquivalenzpunkt der AgJ-Fällung vollständig vom Niederschlag mitgerissen (Abb. 52). Bei Jodidüberschuß ist die Sorption infolge Komplexbildung des Quecksilbers zu HgJ_3^- bzw. HgJ_4^{2-} stark rückläufig. Entsprechende Ergebnisse zeigen sich auch in der Versuchsreihe II, in der zu Anfang der Fällung kaum

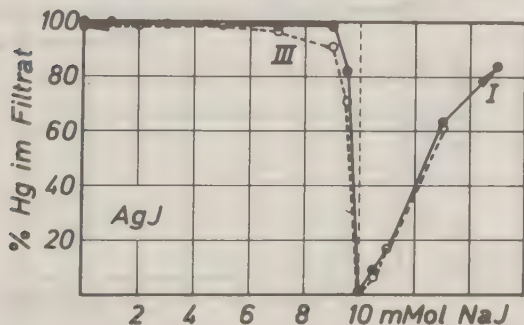


Abb. 52
Sorption von Hg(II)
an AgJ, Versuchs-
reihe I und III

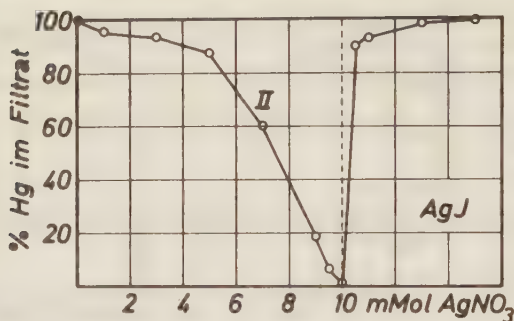


Abb. 53
Sorption von Hg(II)
an AgJ, Versuchs-
reihe II

eine Sorption festzustellen ist (Abb. 53). Der Sorptionsvorgang ist vollständig reversibel (Versuchsreihe III, Abb. 52). Wegen der starken Komplexbildung wurde auf die Versuchsreihe IV verzichtet.

4.4.8. Sorption von Thorium an Silberjodid

Thorium wird nur in geringem Umfang von AgJ mitgerissen. Abb. 54 zeigt die Ergebnisse der Versuchsreihe I. Wegen des so geringen Sorptionsgrades wurde auf weitere Versuche verzichtet.

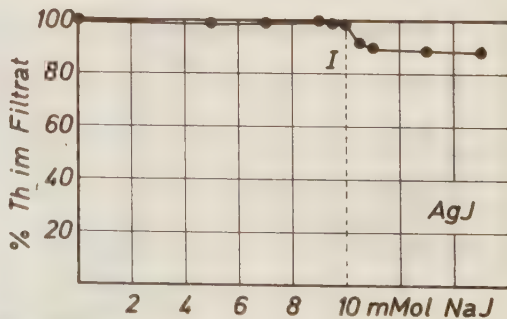


Abb. 54
Sorption von Th(IV)
an AgJ, Versuchs-
reihe I

4.4.9. Sorption von Kupfer an Silberjodid

Kupfer wurde in allen Versuchsreihen als Kupfer(II)nitrat eingesetzt. In Gegenwart von Jodid entstehen jedoch in der bekannten Gleichgewichtsreaktion Cu(I) und Jod, so daß man annehmen kann, daß Kupferspuren in der einwertigen Stufe vom AgJ-Niederschlag mitgerissen werden. Anhand des aus der Literatur entnommenen Wertes für das Löslichkeitsprodukt von CuJ ($L = 5 \cdot 10^{-12}$) kann man errechnen, daß diese Verbindung unter unseren Versuchsbedingungen bei schon geringer Jodidkonzentration ausfällt, sofern nicht in bevorzugter Reaktion Cu^+ -Ionen vom Niederschlag adsorbiert und damit aus dem Gleichgewicht der CuJ-Fällung entfernt werden. Aus den vorliegenden Ergebnissen kann der Mechanismus für die in allen Versuchsreihen (Abb. 55 und 56) gefundene starke Sorption des Kupfers an AgJ nicht abgeleitet werden.

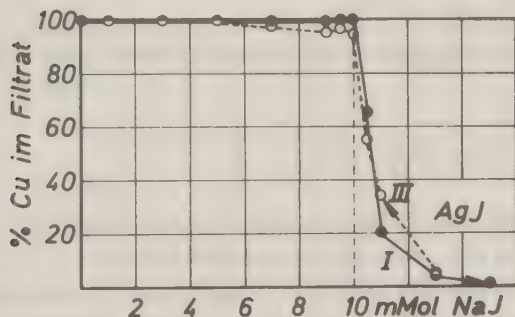


Abb. 55
Sorption von Cu
an AgJ, Versuchs-
reihe I und III

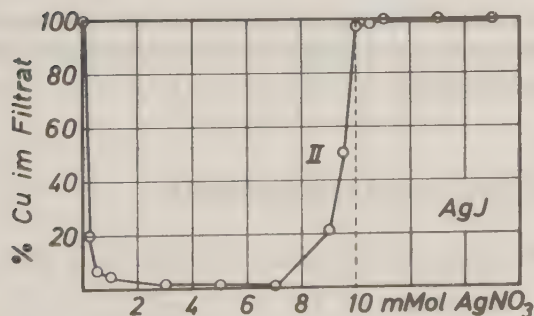


Abb. 56
Sorption von Cu
an AgJ, Versuchs-
reihe II

4.5. Untersuchung über die Sorption von Spurenelementen an Silberthiocyanat

Aus den Ergebnissen der Versuchsreihe I geht hervor, daß folgende Elemente über den gesamten Verlauf der AgSCN-Fällung zu mehr als 95% in Lösung bleiben:

Nicht sorbierte Elemente:

Mn(II), Zn(II), Ga(III), Ce(III), Ce(IV), La(III), U(VI) und Re(VII).

Cr(III), Rh(III) und Sn(IV) werden nicht oder nur geringfügig von AgSCN mitgerissen. Wegen der schwierigen analytischen Bestimmung in Gegenwart von Thiocyanat wurden über orientierende Messungen hinausgehende Versuche nicht durchgeführt.

Folgende Ionen werden in unterschiedlichem Ausmaß von AgSCN mitgerissen:

Sorbierte Elemente:

Co(II), Cu(II), Ni(II), Pb(II), Pd(II), Hg(II), Tl(I), Tl(III), In(III), Bi(III), Fe(III), und Th(IV).

Von diesen Elementen bildet lediglich Kupfer ein so schwer lösliches Thiocyanat (CuSCN), daß unter unseren Versuchsbedingungen das Löslichkeitsprodukt überschritten wird. Auf die dadurch entstehenden Schwierigkeiten bei der Deutung des Sorptionsmechanismus wurde bereits im Abschnitt "Silberjodid" (4.4.9.) hingewiesen.

4.5.1. Sorption von Blei an Silberthiocyanat

Im Vergleich zu den Silberhalogeniden, die Blei(II) sehr

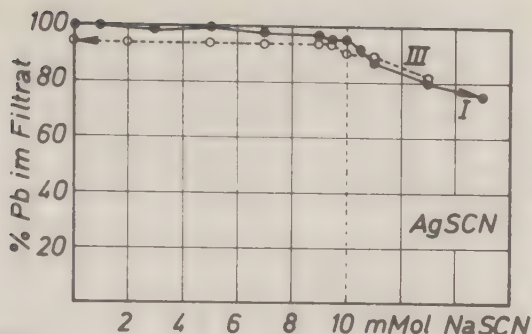


Abb. 57
Sorption von Pb(II)
an AgSCN, Versuchs-
reihe I und III

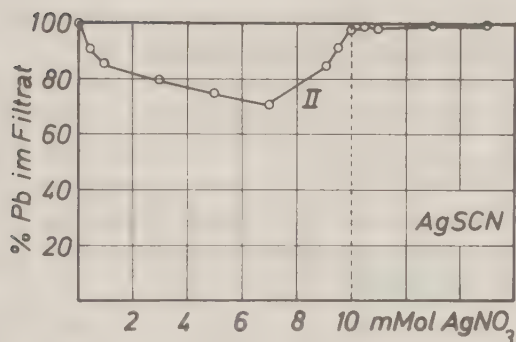
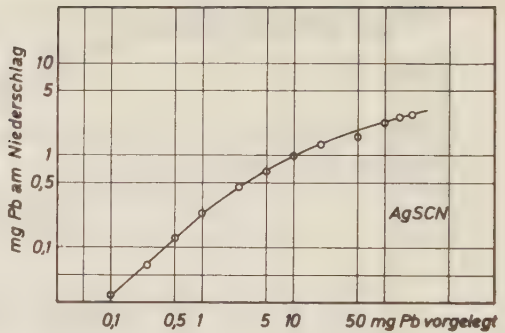


Abb. 58
Sorption von Pb(II)
an AgSCN, Versuchs-
reihe II

stark sorbieren, beobachtet man bei der AgSCN-Fällung nur eine schwache Sorption. Die Abb. 57 und 58 zeigen dies für die Versuchsreihen I und II. Der Sorptionsvorgang ist reversibel (Versuchsreihe III, Abb. 57). Aus der Versuchsreihe IV läßt sich wegen der schwachen Sorption kein eindeutiger Schluß über den Mechanismus der Reaktion ziehen: Die Kurve flacht mit steigendem Bleigehalt immer mehr ab, ohne jedoch einen waagerechten Verlauf zu erreichen (Abb. 59).

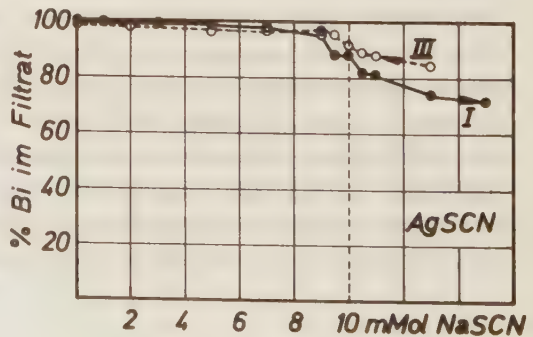
Abb. 59
Sorption von Pb(II)
an AgSCN , Versuchs-
reihe IV



4.5.2. Sorption von Wismut an Silberthiocyanat

Auch Wismut wird von AgSCN viel schwächer sorbiert als von den Silberhalogeniden. Abb. 60 und Abb. 61 zeigen die Ergebnisse der Versuchsreihen I und II. Nach Aussage der Versuchsreihe III ist die Reaktion vollständig reversibel (Abb. 60). Wegen der relativ schwachen Sorption wurde auf die Versuchsreihe IV verzichtet.

Abb. 60
Sorption von Bi(III)
an AgSCN , Versuchs-
reihe I und III



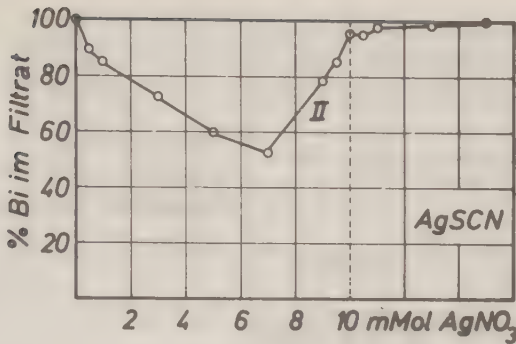


Abb. 61
Sorption von Bi(III)
an AgSCN, Versuchs-
reihe II

4.5.3. Sorption von Cadmium an Silberthiocyanat

Unter den Bedingungen der Versuchsreihen I und II wird Cadmium bis zu 40% vom AgSCN-Niederschlag mitgerissen (Abb. 62)

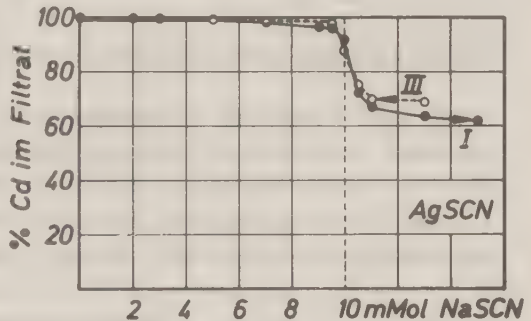


Abb. 62
Sorption von Cd(II)
an AgSCN, Versuchs-
reihe I und III

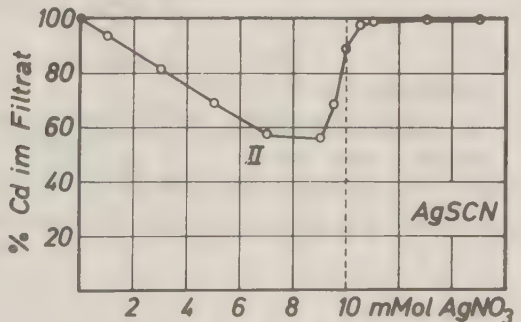


Abb. 63
Sorption von Cd(II)
an AgSCN, Versuchs-
reihe II

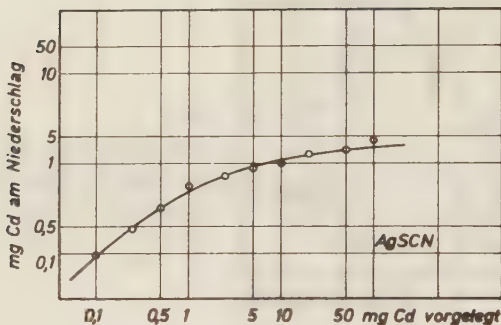


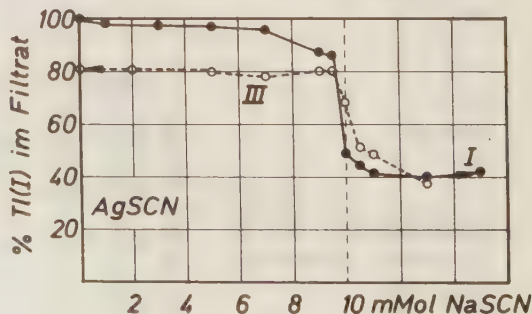
Abb. 64
Sorption von Cd(II)
an AgSCN, Versuchs-
reihe IV

und 63). Der Sorptionsvorgang ist vollständig reversibel (Versuchsreihe III, Abb. 62). Aus dem Verlauf der Sorptionskurve in Abb. 64 ersieht man, daß in der Versuchsreihe IV weniger als 1 mg Cd(II) vom Niederschlag gebunden wird.

4.5.4. Sorption von Thallium(I) an Silberthiocyanat

Tl(I) wird unter den Versuchsbedingungen von AgSCN schwächer sorbiert als von den Silberhalogeniden. Abb. 65 zeigt dies für die Versuchsreihe I, Abb. 66 für die Versuchsreihe II. Der Sorptionsvorgang ist nicht vollständig reversibel (Versuchsreihe III, Abb. 65). In der Versuchsreihe IV erhält

Abb. 65
Sorption von Tl(I)
an AgSCN, Versuchs-
reihe I und III



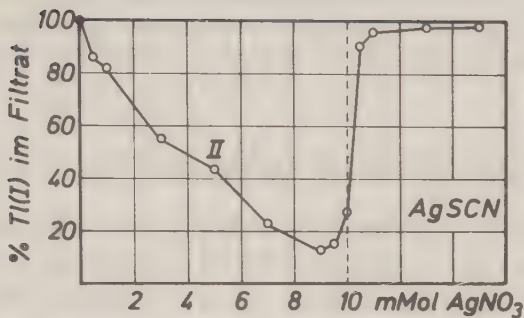


Abb. 66
Sorption von Tl(I)
an AgSCN, Versuchs-
reihe II

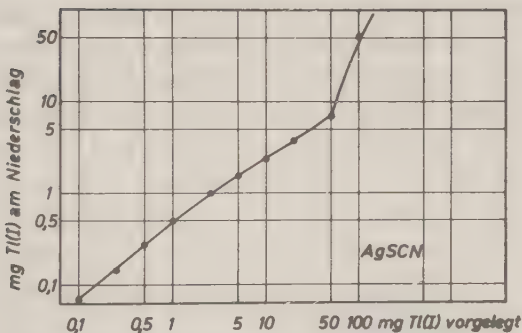


Abb. 67
Sorption von Tl(I)
an AgSCN, Versuchs-
reihe IV

man einen Sorptionsverlauf mit Übersättigungsgebiet, das sich durch den steiler als 45° ansteigenden Kurventeil anzeigt (Abb. 67)(siehe auch 4.2.5.). Demnach werden kleine Thalliummengen adsorbiert, bei größeren Mengen fällt daneben auch TlSCN aus.

4.5.5. Sorption von Thallium(III) an Silberthiocyanat

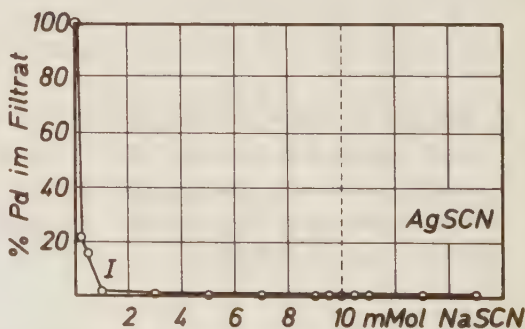
Wie schon bei der AgJ-Fällung beobachtet, ergeben sich bei der AgSCN-Fällung innerhalb der Fehlergrenzen des Bestimmungs-

verfahrens auch hier keine Unterschiede in der Sorption von $Tl(I)$ und $Tl(III)$, da dreiwertiges Thallium in Gegenwart von Thiocyanat sofort zu $Tl(I)$ reduziert wird.

4.5.6. Sorption von Palladium an Silberthiocyanat

Palladium(II) wird im Gegensatz zu allen bisher untersuchten Spurenelementen bei der $AgSCN$ -Fällung in der Versuchsreihe I schon gleich zu Beginn der Fällung, also bei großem Silberüberschuß, vollständig vom Niederschlag mitgerissen. Es bleibt auch über den Äquivalenzpunkt der Fällung hinaus am Niederschlag gebunden (Abb. 68). In Übereinstimmung damit geht $Pd(II)$ auch in der Versuchsreihe II beim Überschreiten des Äquivalenzpunktes nicht wieder in Lösung (Abb. 69). Die Versuchsergebnisse schließen eine ladungsbedingte Adsorption aus.

Abb. 68
Sorption von $Pd(II)$
an $AgSCN$, Versuchs-
reihe I



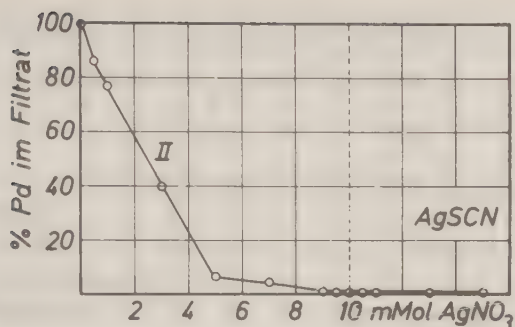


Abb. 69
Sorption von Pd(II)
an AgSCN, Versuchs-
reihe II

4.5.7. Sorption von Quecksilber an Silberthiocyanat

Über den gesamten Bereich der AgSCN-Fällung vor dem Äquivalenzpunkt, also bei Silberüberschuß, beobachtet man eine stetig zunehmende Sorption von Hg(II), die im Äquivalenzpunkt vollständig ist (Abb. 70). Wegen der Komplexbildung des Quecksilbers bei Thiocyanatüberschuß zu $\text{Hg}(\text{SCN})_3^-$ bzw. $\text{Hg}(\text{SCN})_4^{2-}$ nimmt der Sorptionsgrad nach Überschreiten des Äquivalenzpunktes wieder ab. In der Versuchsreihe II bleibt Hg(II) bei größerem Thiocyanatüberschuß komplex in Lösung, bei Silberüberschuß findet man es vollständig am Niederschlag (Abb. 71). Der Sorptionsvorgang ist nicht reversibel (Versuchsreihe III, Abb. 70), als Ursache scheidet ladungsbedingte Adsorption aus. Wegen der beobachteten starken Komplexbildung wurde die Versuchsreihe IV nicht durchgeführt.

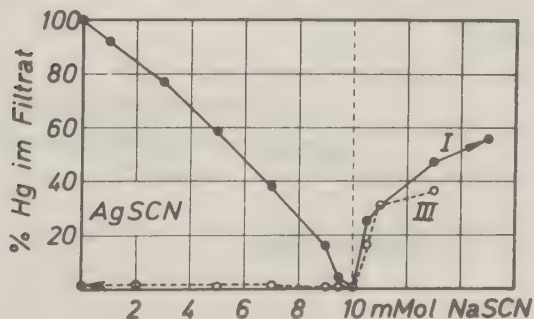
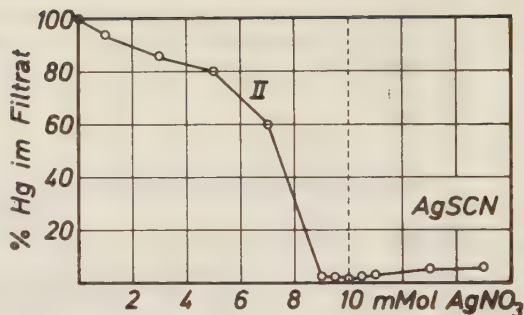


Abb. 70
Sorption von Hg(II)
an AgSCN, Versuchs-
reihe I und III

Abb. 71
Sorption von Hg(II)
an AgSCN, Versuchs-
reihe II



4.5.8. Sorption von Thorium an Silberthiocyanat

Thorium wird bei Thiocyanatüberschuß nur in geringem Umfang von AgSCN mitgerissen (Versuchsreihen I und II, Abb. 72)

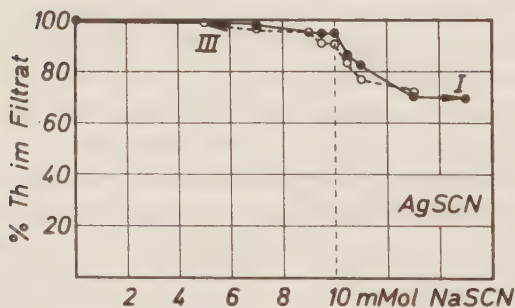


Abb. 72
Sorption von Th(IV)
an AgSCN, Versuchs-
reihe I und III

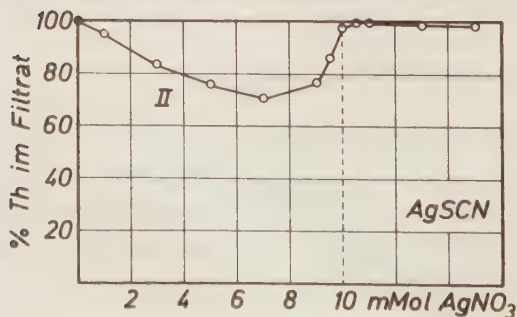


Abb. 73
Sorption von Th(IV)
an AgSCN, Versuchs-
reihe II

und 73). Der Sorptionsvorgang ist vollständig reversibel. Auf die Versuchsreihe IV wurde wegen der geringen Sorption verzichtet.

4.5.9. Sorption von Eisen(III) an Silberthiocyanat

Unter den Versuchsbedingungen wird Fe(III) von AgSCN bei Thiocyanatüberschuß bis zu etwa 30% mitgerissen (Versuchsreihe I und II, Abb. 74 und 75). Der Sorptionsvorgang ist weitgehend reversibel (Versuchsreihe III, Abb. 74). Die Meßwerte in der Versuchsreihe IV sind bei hohen Eisenkonzentrationen wenig reproduzierbar. Ursache dafür ist die schwache Adsorption von Fe(III) und die dadurch notwendige

Abb. 74
Sorption von Fe(III)
an AgSCN, Versuchs-
reihe I und III

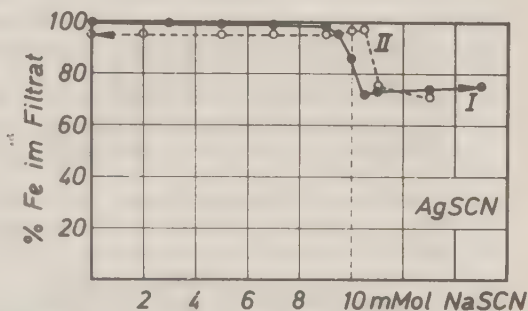
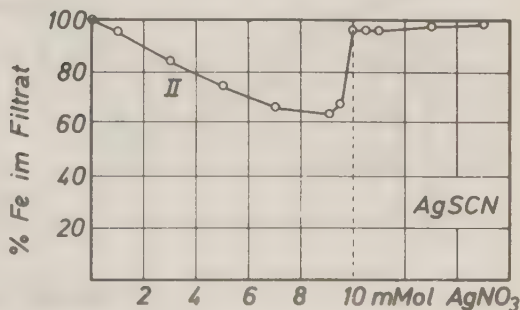


Abb. 75
Sorption von Fe(III)
an AgSCN, Versuchs-
reihe II



starke Korrektur der Analysenwerte (siehe Seite 20). Es läßt sich daher nur ein ungenauer Wert für die Adsorptionskapazität angeben, der unter den Versuchsbedingungen bei etwa 1,5 mg Fe(III) pro 10 mMol AgSCN liegt.

4.5.10 Sorption von Nickel an Silberthiocyanat

Nickel wird in den Versuchsreihen I und II bei Thiocyanatüberschuß von AgSCN merklich mitgerissen. Der Sorptionsgrad beträgt etwa 45% (Abb. 76 und 77). Der Sorptionsvorgang ist vollständig reversibel (Abb. 76). Über die Adsorptionskapazität läßt sich keine Aussage machen, da das Gebiet der Sättigung unter unseren Versuchsbedingungen nicht erreicht wird (Versuchsreihe IV, Abb. 78).

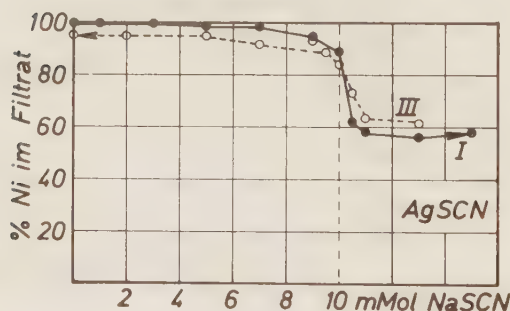


Abb. 76
Sorption von Ni(II)
an AgSCN, Versuchs-
reihe I und III

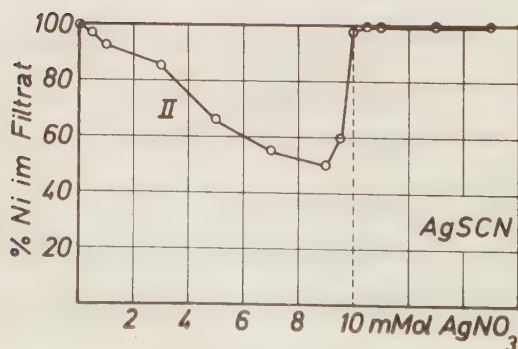


Abb. 77
Sorption von Ni(II)
an AgSCN, Versuchs-
reihe II

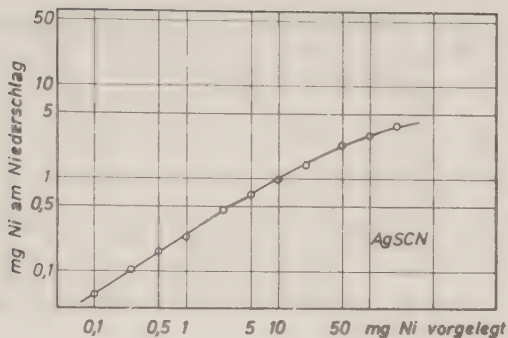


Abb. 78
Sorption von Ni(II)
an AgSCN, Versuchs-
reihe IV

4.5.11. Sorption von Kobalt an Silberthiocyanat

Kobalt wird in geringerem Maße als Nickel von AgSCN mitgerissen (Abb. 79 und Abb. 80). Der Sorptionsvorgang ist vollständig reversibel (Versuchsreihe III, Abb. 79). Auch bei Kobalt wird unter den Bedingungen der Versuchsreihe IV eine Absättigung der aktiven Oberfläche nicht erreicht.

Abb. 79
Sorption von Co(II)
an AgSCN, Versuchs-
reihe I und III

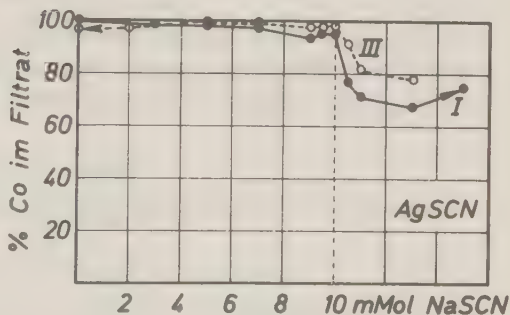
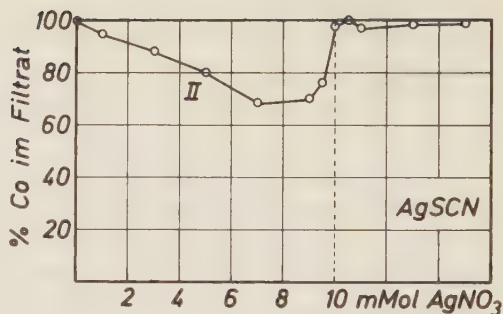


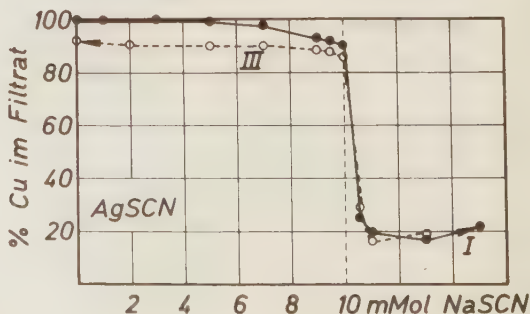
Abb. 80
Sorption von Co(II)
an AgSCN, Versuchs-
reihe II



4.5.12. Sorption von Kupfer an Silberthiocyanat

Unter den Bedingungen der Versuchsreihen I und II wird Kupfer bei Thiocyanatüberschuß zu etwa 90% vom Niederschlag mitgerissen (Abb. 81 und Abb. 82). Die Sorptionsreaktion ist praktisch vollständig reversibel (Versuchsreihe III, Abb. 81). Die Reaktionsverhältnisse entsprechen denen des Kupfers bei der AgJ-Fällung. Auch hier kann man annehmen, daß zweiwertig vorgelegtes Kupfer von Thiocyanat zu Cu(I) reduziert und wegen Überschreiten des Löslichkeitsproduktes ($L = 1,6 \cdot 10^{-11}$) auch als CuSCN ausfallen kann. Im Gegensatz zu der entsprechenden AgJ-Fällung beobachtet man aber hier den Beginn einer Absättigung des AgSCN-Niederschlags mit Kupfer, bevor CuSCN selbst ausfällt (Versuchs-

Abb. 81
Sorption von Cu an
AgSCN, Versuchs-
reihe I und III



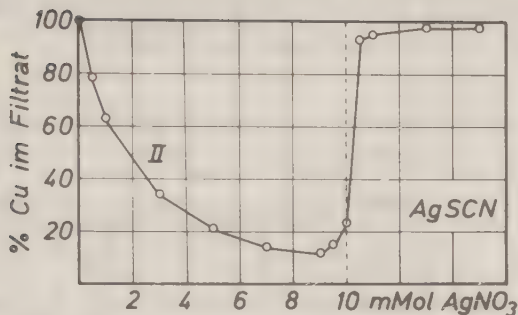


Abb. 82
Sorption von Cu
an AgSCN, Versuchs-
reihe II

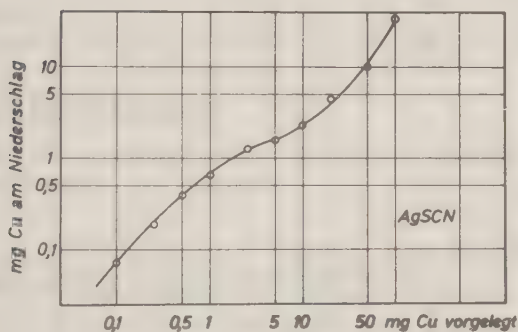


Abb. 83
Sorption von Cu
an AgSCN, Versuchs-
reihe IV

reihe IV, Abb. 83). Der Kurvenverlauf läßt die Deutung zu, daß kleine Kupfermengen durch Adsorption gebunden und aus dem Gleichgewicht der AgSCN-Fällung entfernt werden.

4.5.13. Sorption von Indium(III) an Silberthiocyanat

Indium wird bis zu 60% von AgSCN mitgerissen. In Gegenwart großer Thiocyanatkonzentrationen nimmt der Sorptionsgrad wieder ab, wahrscheinlich infolge Komplexbildung zu anionischen Thiocyanato-indaten (Versuchsreihen I und II, Abb. 84 und Abb. 85). Der Sorptionsvorgang ist nahezu reversibel

(Versuchsreihe III, Abb. 84). Wegen Schwierigkeiten bei der analytischen Bestimmung des Indiums am Niederschlag konnte die Versuchsreihe IV nicht durchgeführt werden.

Abb. 84
Sorption von In(III)
an AgSCN, Versuchs-
reihe I und III

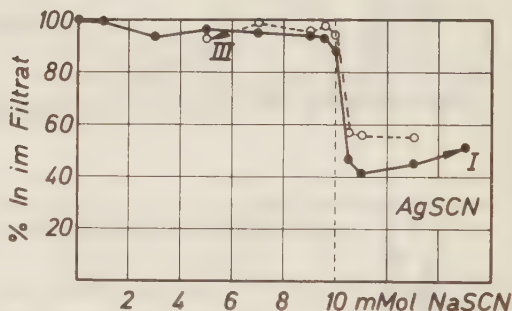
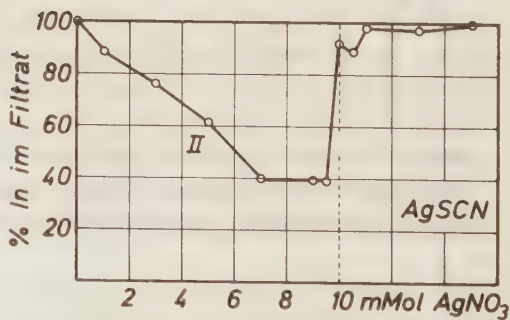


Abb. 85
Sorption von In(III)
an AgSCN, Versuchs-
reihe II



4.6. Untersuchung über die Sorption von Spurenelementen an Silbercyanid

Unter den Bedingungen der Versuchsreihe I bleiben folgende Elemente zu mehr als 95% in Lösung:

Nicht sorbierte Elemente:

Tl(I), Pb(II), Mn(II), Ni(II), Zn(II), Bi(III), Rh(III), La(III), Ce(III), Ce(IV), Th(IV), U(VI) und Re(VII).

Zu mehr als 90% bleiben Cd(II) und Fe(III) in Lösung.

Dagegen werden folgende Spurenelemente von AgCN mitgerissen:

Sorbierte Elemente:

Ga(III), In(III), Tl(III), Cr(III), Sn(IV), Co(II), Cu(II) und Pd(II).

Bei der Untersuchung ergaben sich jedoch einige Schwierigkeiten. So wurden für Ga(III), In(III), Tl(III) und Sn(IV) stark schwankende Analysenwerte erhalten, besonders bei den Proben mit Cyanid-Überschuß. Bei der Zugabe von NaCN als Fällungsmittel entstehen starke örtliche pH-Schwankungen, so daß die oben genannten hydrolyseempfindlichen Ionen als Hydroxide leicht ausfallen können. Einmal gebildet, lösen sie sich in der schwach salpetersauren Lösung nur langsam wieder auf. Möglicherweise werden diese Hydroxide teilweise in kolloidaler Form vom Niederschlag okkludiert.

Schwierigkeiten bei der Analyse ergaben sich ferner dadurch, daß auch die reinsten Handelssorten NaCN viel stärker mit Spurenelementen verunreinigt sind als die hier eingesetzten Natriumhalogenide. Dadurch entstehen, insbesondere bei Ver-

wendung unspezifischer Nachweisverfahren, hohe und stark schwankende Blindwerte, die die Analysenergebnisse verfälschen.

Aus diesem Grund kann der von AgCN mitgerissene Anteil für einige der oben genannten Spurenelemente nur ungenau angegeben werden. Bei Cyanidüberschuß werden in der Versuchsreihe I Ga(III) und Sn(IV) zu etwa 10%, Tl(III) zu etwa 20% und In(III) zu annähernd 70% vom Niederschlag sorbiert.

Reproduzierbare Analysenergebnisse wurden bei den Sorptionsversuchen mit Co(II), Cu(II) und Pd(II) erhalten. Allein die Versuche mit diesen Elementen sollen deshalb im folgenden beschrieben werden.

4.6.1. Sorption von Kobalt an Silbercyanid

Die Ergebnisse der Versuchsreihen I und II liefern für das Sorptionsverhalten des Kobalts völlig unterschiedliche Bilder. Während in Abb. 86 über den gesamten Sorptionsverlauf eine nur geringe Sorption beobachtet wird, findet man in Abb. 87 im Gebiet überschüssigen Cyanids eine stetige Zunahme der Sorption, die im Äquivalenzpunkt und darüber hinaus bei Silberüberschuß vollständig wird. Die Sorptionsreaktion ist nicht reversibel (Versuchsreihe III, Abb. 86). Die Ergebnisse schließen eine ladungsbedingte Adsorption des

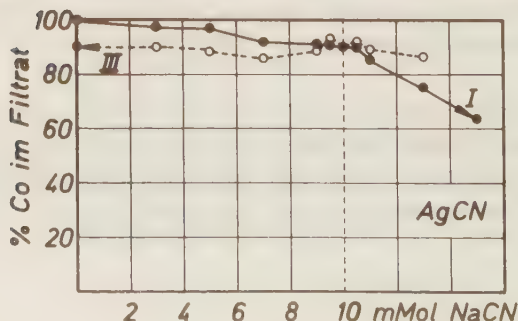


Abb. 86
Sorption von Co(II)
an AgCN, Versuchs-
reihe I und III

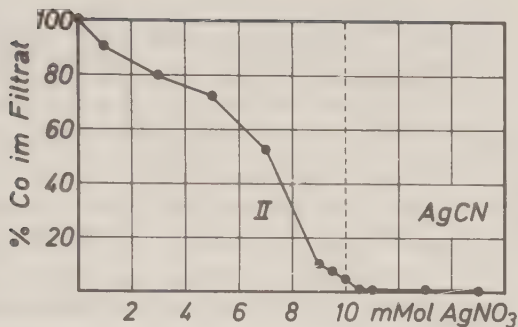


Abb. 87
Sorption von Co(II)
an AgCN, Versuchs-
reihe II

zweiwertigen Kobalts an AgCN aus. Zu diskutieren wäre die Bildung und Sorption des "robusten" Komplexes $\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$, besonders für die AgCN-Fällung aus vorgelegter Cyanidlösung.

4.6.2. Sorption von Kupfer an Silbercyanid

Kupfer wird unter den Versuchsbedingungen zu etwa 60% vom Niederschlag mitgerissen (Abb. 88 und Abb. 89). Der Sorptionsvorgang ist nur wenig reversibel. Über die Wertigkeit des sorbierten Kupfers läßt sich wie bei AgJ und AgSCN (siehe 4.4.9. und 4.5.12.) keine sichere Aussage machen; vermutlich liegt es auch hier einwertig vor.

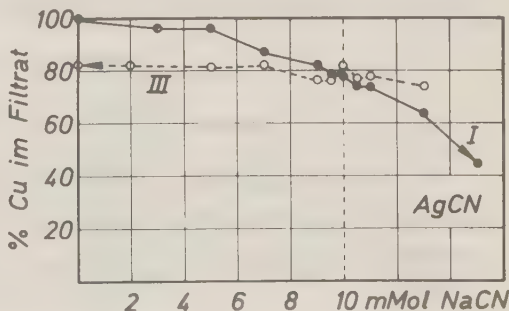
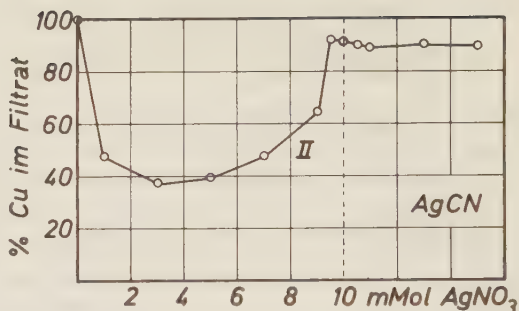


Abb. 88
Sorption von Cu(II)
an AgCN, Versuchs-
reihe I und III

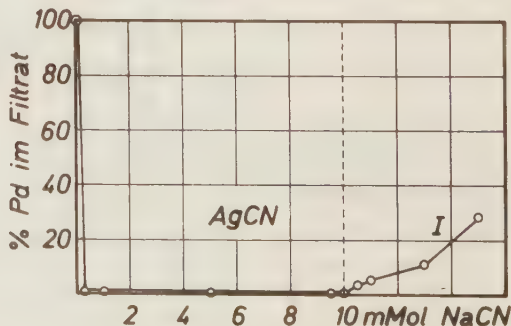
Abb. 89
Sorption von Cu(II)
an AgCN, Versuchs-
reihe II



4.6.3. Sorption von Palladium an Silbercyanid

Bei der Fällung von AgCN beobachtet man ein ähnliches Sorptionsverhalten des Palladiums wie bei der AgSCN-Fällung (siehe 4.5.6.). Es wird in der Versuchsreihe I gleich zu Beginn der Fällung, also bei positiv geladenem Niederschlag, vollständig mitgerissen. Bei Cyanidüberschuß geht es teilweise wieder in Lösung, vermutlich infolge Komplexbildung zu $\text{Pd}(\text{CN})_4^{2-}$ (Abb. 90). Palladium ist das einzige aller untersuchten Elemente, das auch bei großem Silberüberschuß vollständig von AgCN sorbiert wird. In der Versuchsreihe II findet man bei Cyanidüberschuß nur wenig reproduzierbare Werte für den Sorptionsgrad, bei Silberüberschuß be-

Abb. 90
Sorption von Pd(II)
an AgCN, Versuchs-
reihe I



findet sich auch hier das Palladium vollständig am Niederschlag. Die Sorption von Pd(II) läßt sich weder durch ladungsbedingte Adsorption noch durch Mitfällung oder Okklusion befriedigend deuten. Palladium(II)cyanid ist nach Aussage der Literatur zwar sehr schwerlöslich, Zahlenangaben sind jedoch nicht bekannt (22). Da, wie weitere Versuche gezeigt haben, selbst wenige Nanogramm Pd(II) in Gegenwart von 10 g Silber aus 500 ml Lösung schon durch eine geringe Menge AgCN vollständig mitgerissen werden, müßte das Löslichkeitsprodukt von Pd(CN)_2 kleiner als 10^{-37} sein, wenn man die Sorption allein als Folge der Schwerlöslichkeit deuten wollte. Im Vergleich mit anderen Schwermetallcyaniden erscheint dieser Wert aber unwahrscheinlich klein. Eine Deutung der schwierigen Zusammenhänge soll in der Diskussion dieser Arbeit versucht werden.

4.7. Untersuchung über die Sorption von Spurenelementen an Silberbromat

Silberbromat sorbiert im Gegensatz zu den bisher abgehandelten Silberhalogeniden und -pseudohalogeniden nur sehr wenige Ionen, die Mehrzahl der untersuchten Spurenelemente bleibt bei der AgBrO_3 -Fällung praktisch vollständig in Lösung.

Nicht sorbierte Elemente:

Co(II) , Ni(II) , Zn(II) , Cu(II) , Cd(II) , Pd(II) , Tl(I) , Tl(III) , Fe(III) , Cr(III) , Ga(III) , In(III) , La(III) , Rh(III) , Ce(III) , Ce(IV) , U(VI) , und Re(VII) .

Wegen Schwierigkeiten bei der analytischen Bestimmung läßt

sich für Th(IV) keine genaue Angabe machen, der Sorptionsgrad liegt aber sicher unter 10%.

Sorbierte Elemente:

Pb(II), Hg(II) und Bi(III).

Wismut und Quecksilber werden über den gesamten Verlauf der AgBrO_3 -Fällung stetig zunehmend mitgerissen, der Sorptionsgrad erreicht aber höchstens 15% bzw. 25%. Lediglich Blei wird in größerem Ausmaß vom Niederschlag mitgerissen.

4.7.1. Sorption von Blei an Silberbromat

Blei wird über den gesamten Fällungsverlauf der Versuchsreihe I stetig zunehmend von AgBrO_3 mitgerissen (Abb. 91). In der Versuchsreihe II wird der Sorptionsgrad nach anfänglichem Anstieg vor Erreichen des Äquivalenzpunktes wieder geringer (Abb. 92). Der Sorptionsvorgang ist nur wenig reversibel (Versuchsreihe III, Abb. 91). Eine Absättigung der Oberfläche des Niederschlages mit Blei-Ionen wird nicht beobachtet, vielmehr bleibt der Sorptionsgrad, unabhängig von der angebotenen Bleimenge, nahezu konstant (Abb. 93). Ein Ausfallen von Bleibromat kann wegen der genügenden Löslichkeit der Verbindung ausgeschlossen werden. Spezielle Versuche zur Aufklärung des Sorptionsmechanismus wurden nicht durchgeführt.

Abb. 91
Sorption von Pb(II)
an AgBrO_3 , Versuchs-
reihe I und III

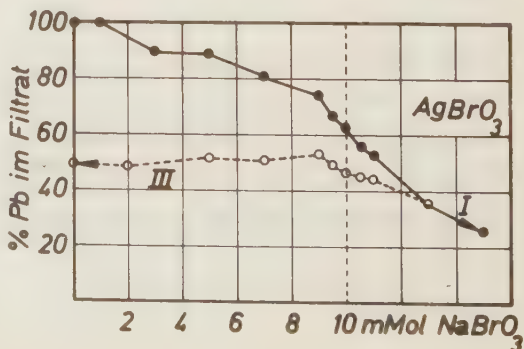


Abb. 92
Sorption von Pb(II)
an AgBrO_3 , Versuchs-
reihe II

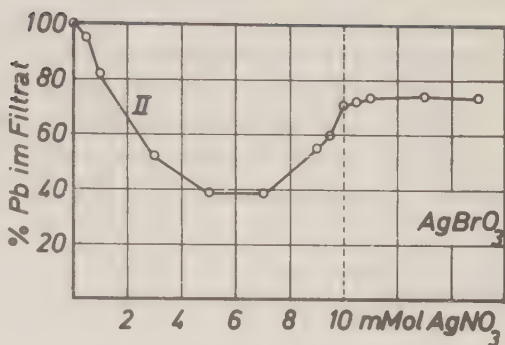
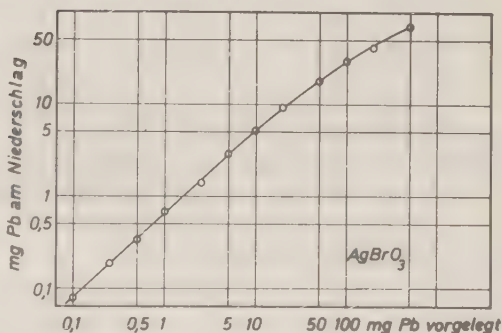


Abb. 93
Sorption von Pb(II)
an AgBrO_3 , Versuchs-
reihe IV



4.8. Untersuchung über die Sorption von Spurenelementen an Silberjodat

Im Hinblick auf die Sorption von Spurenelementen nimmt Silberjodat unter den in dieser Arbeit behandelten schwerlöslichen Silberverbindungen eine Sonderstellung ein: Bei der Fällung von AgJO_3 werden mit wenigen Ausnahmen alle untersuchten Spurenelemente vom Niederschlag mitgerissen. Auffällig ist weiterhin, daß die Sorption keines der mitge-

rissenen Spurenelemente in der Versuchsreihe III in nennenswertem Umfang reversibel ist. Wegen des sehr ähnlichen Verhaltens aller Spurenelemente erübrigt es sich, die Sorptionsdiagramme einzeln zu diskutieren. Man kann sie vielmehr den etwas unterschiedlichen Diagrammen von Bi(III) und Tl(I) zuordnen (Versuchsreihe I und III, Abb. 94 und Abb. 95, Versuchsreihe II, Abb. 96 und Abb. 97).

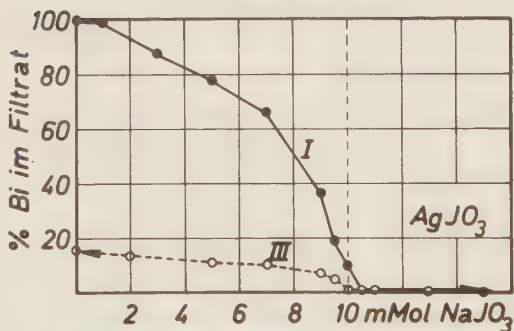


Abb. 94
Sorption von Bi(III)
an AgJO_3 , Versuchs-
reihe I und III

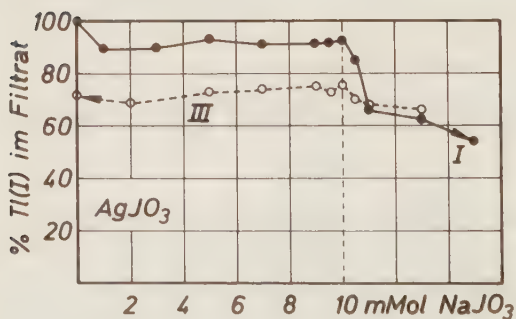


Abb. 95
Sorption von Tl(I)
an AgJO_3 , Versuchs-
reihe I und III

Abb. 96
Sorption von Bi(III)
an AgJO_3 , Versuchs-
reihe II

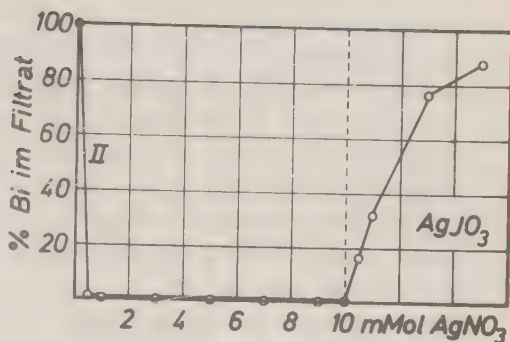
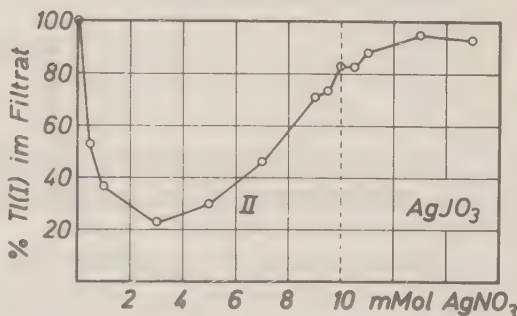


Abb. 97
Sorption von Tl(I)
an AgJO_3 , Versuchs-
reihe II



Ähnlich wie Wismut verhalten sich:

Hg(II), Cd(II), Pd(II), Pb(II), Fe(III), Cr(III), Ga(III),
In(III), Tl(III), Rh(III), La(III), Ce(III), Ce(IV),
Th(IV) und Sn(IV).

Ähnlich wie Thallium(I) verhalten sich:

Cu(II), U(VI) und Re(VII).

Nicht sorbierte Elemente:

Ni(II), Co(II), Mn(II) und Zn(II).

Diese Elemente werden zu weniger als 5% vom Niederschlag mitgerissen.

Ladungsbedingte Adsorption scheidet nach den Versuchsergebnissen als Erklärung für das beobachtete Verhalten der Elemente aus. Aber auch Mischkristallbildung als alleinige Ursache für die Sorption so vieler verschiedener Spurenelemente ist wenig wahrscheinlich. Da nicht alle Schwermetalljodate leicht löslich sind, kann nicht ausgeschlossen werden, daß in einigen Fällen das Löslichkeitsprodukt überschritten und ausfallendes Jodat von AgJO_3 okkludiert wird. Auf das Problem wird in der Diskussion dieser Arbeit noch einmal eingegangen.

4.9. Einfluß der Acidität auf die Sorption von Spurenelementen an Silberhalogeniden

Aus Untersuchungen von FAJANS und ERDEY-GRUZ über die Adsorption des Bleis (als Th B) an Silberhalogeniden geht hervor, daß der Sorptionsgrad schon in Gegenwart sehr geringer Mengen Salpetersäure stark abnimmt (9). Die Autoren nehmen zur Erklärung an, daß Wasserstoffionen ihrerseits von der negativ aufgeladenen Oberfläche des Niederschlages adsorbiert werden und das Blei verdrängen.

Im Gegensatz dazu wurde bei unseren Versuchen mit Silberhalogeniden in keinem einzigen Fall die Abnahme der Sorption eines Spurenelementes festgestellt. Abb. 98 zeigt z.B. den Verlauf der Adsorption von Pb(II) an Silberchlorid bei verschiedenen Säurekonzentrationen. Man sieht, daß die Sorption praktisch unverändert bleibt, unabhängig davon, ob Silberchlorid aus neutraler, 0,25 M oder gar 7 M salpetersaurer Lösung gefällt wird. Ebenso findet man im Sorp-

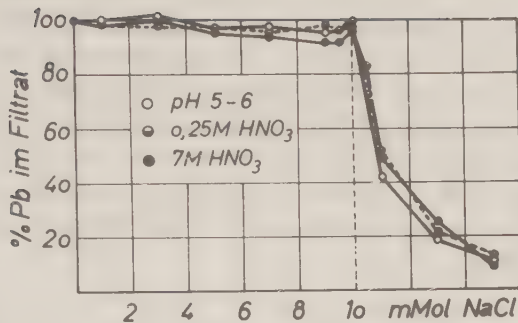


Abb. 98
Sorption von Pb(II)
an AgCl, Versuchs-
reihe I

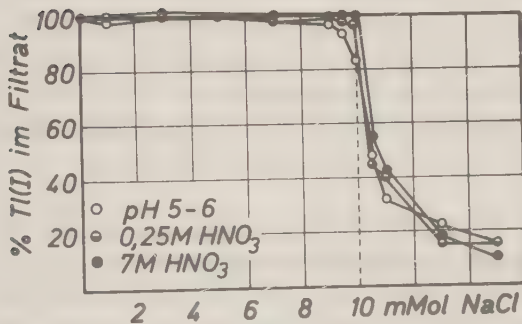


Abb. 99
Sorption von Tl(I)
an AgCl, Versuchs-
reihe I

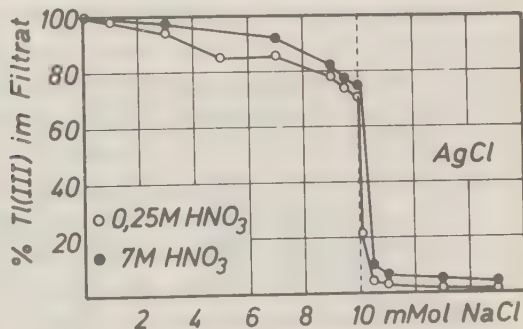


Abb. 100
Sorption von Tl(III)
an AgCl, Versuchs-
reihe I

tionsverlauf von $Tl(I)$ und $Tl(III)$ an Silberchlorid keine Abhängigkeit des Sorptionsgrades vom Säuregehalt der Fällungslösung (Abb. 99 und Abb. 100). Für die Sorption von Wismut an Silberchlorid und Silberbromid konnte darüber hinaus gezeigt werden, daß die Acidität auch ohne Einfluß auf die Adsorptionskapazität der Niederschläge ist. Erwähnt sei weiterhin, daß auch die Sorption von Palladium an Silbercyanid vollkommen unabhängig von dem Säuregehalt der Fällungslösung ist.

In völligem Gegensatz zu der Annahme von FAJANS findet man bei Cadmium sogar eine Zunahme des Sorptionsgrades mit ansteigender Salpetersäure-Konzentration. Das gilt sowohl für die Silberchlorid- wie für die Silberbromid-Fällung (Abb. 101 und Abb. 102). Ebenso wie Salpetersäure bewirkt aber auch hohe Lithiumnitrat-Konzentration eine starke Zunahme des Sorptionsgrades, wie aus den Abbildungen weiter zu ersehen ist.

Für den von FAJANS beobachteten Säureeinfluß auf die Adsorption ist möglicherweise die von ihm gewählte, besondere Versuchsanordnung verantwortlich (Verwendung von getrockneten, kristallinen Silberhalogeniden und Halogenid-zusatz). Aus unseren Versuchen muß jedoch der Schluß gezogen werden, daß die Adsorption von Wasserstoff-Ionen in Konkurrenz zur Spurenadsorption sehr unwahrscheinlich ist.

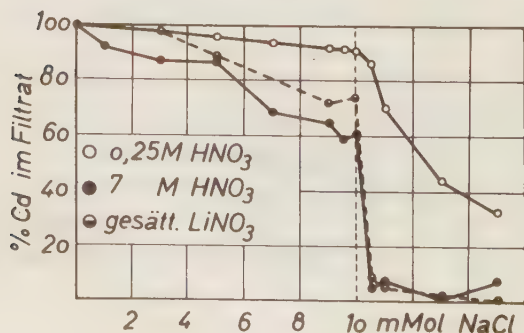


Abb. 101
Sorption von $Cd(II)$
an $AgCl$ bei Fällung
aus salpetersaurer
bzw. gesättigter
 $LiNO_3$ -Lösung

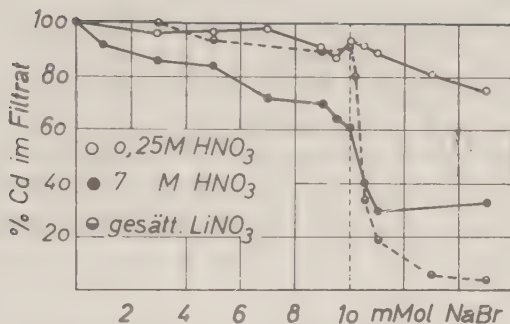


Abb. 102
Sorption von Cd(II)
an AgBr bei Fällung
aus salpetersaurer
bzw. gesättigter
LiNO₃-Lösung

4.10. Einfluß von Komplexbildnern auf die Sorption von Spurenelementen

4.10.1. Das Fällungsmittel als Komplexbildner

Bei der Untersuchung über die Sorption von Spurenelementen an verschiedenen schwerlöslichen Silberverbindungen in der Versuchsreihe I fällt auf, daß bestimmte Elemente von einigen Niederschlägen zwar vollständig im Äquivalenzpunkt adsorbiert werden, der Sorptionsgrad jedoch mit steigender überschüssiger Halogenidkonzentration rasch wieder kleiner wird. Die Abb. 103 und 104 zeigen den Verlauf der Sorption von Hg(II) und Bi(III) bei der Fällung der drei Silberhalogenide (Versuchsreihe I). Man sieht, daß der oben beschriebene Sorptionsverlauf für Quecksilber nur bei der AgBr- und AgJ-Fällung, bei Wismut nur bei der AgJ-Fällung auftritt. Ein scharfes Maximum im Sorptionsdiagramm findet man auch bei anderen Spurenelementen und Niederschlägen,

Abb. 103

Sorption von Hg(II)
an AgCl, AgBr und
AgJ, Versuchsreihe I

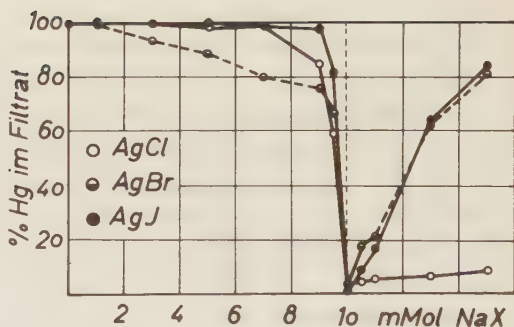
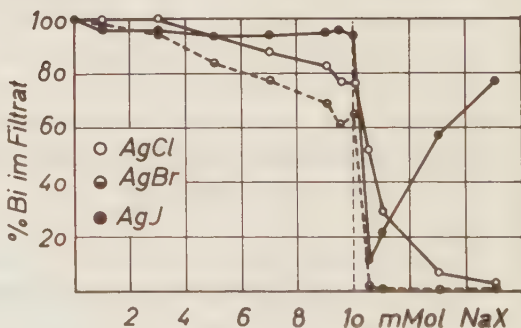


Abb. 104

Sorption von Bi(III)
an AgCl, AgBr und
AgJ, Versuchsreihe I



und zwar immer dann, wenn ein Element mit überschüssigem Fällungsmittel Komplexe bildet, die gleichsinnig geladen sind wie der Niederschlag, und wenn die Komplexbildung dabei so weitgehend ist, daß sie in Konkurrenz zur Adsorption des entgegengesetzt geladenen Zentralions treten kann (siehe auch Abb. 15, Abb. 20, Abb. 30, Abb. 35 und Abb. 39).

Die Schärfe des Sorptionsmaximums hängt weitgehend von der Halogenidkonzentration in der wässrigen Lösung ab. Besonders deutlich kann man dies am Beispiel von Wismut bei der

AgJ-Fällung in der Versuchsreihe II zeigen: Fällt man unter Einhalten der sonstigen Versuchsbedingungen nicht nur 10 mMol Jodid, sondern auch 1 bzw. 100 mMol mit Silbernitrat, so ergibt sich der für Wismut in Abb. 105 gezeichnete Sorptionsverlauf: Bei 1 mMol J^- zeigt die Kurve den in der Versuchsreihe II üblichen Verlauf mit flachem Maximum, bei 10 mMol ist dieses Maximum schärfer ausgeprägt und zum Äquivalenzpunkt hin verschoben, bei 100 mMol J^- reicht die Jodid-Konzentration bis in unmittelbare Nähe des Äquivalenzpunktes aus, um das Wismut wirksam zu komplexieren. Die verbliebenen Bi^{3+} -Ionen werden zwar vom Niederschlag

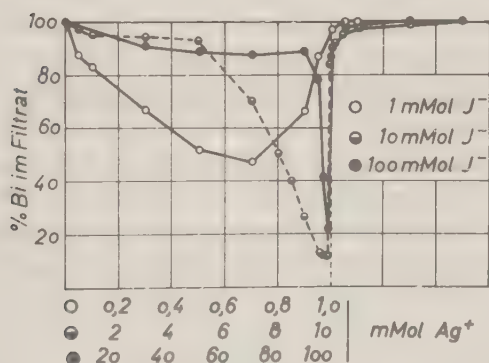
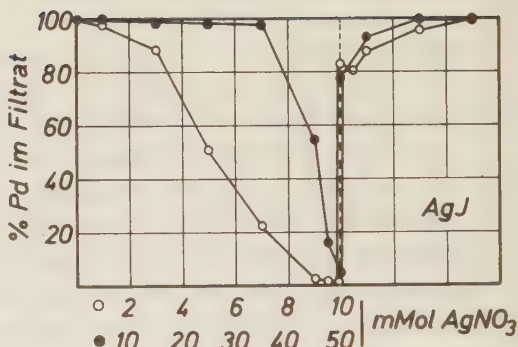


Abb. 105
Sorption von $Bi(III)$
bei Fällung von
Jodid mit Silberni-
trat aus unterschied-
lich konzentrierten
Lösungen

noch fast vollständig adsorbiert, sie gehen aber, sobald der Äquivalenzpunkt gerade überschritten wird, wieder vollständig in Lösung. Insgesamt ist die Adsorption des Wismuts auf das sehr enge Gebiet weniger Tropfen Fällungslösung beschränkt. Das für Wismut gesagte läßt sich ebenso auch für Palladium bei der AgJ-Fällung zeigen (Abb. 106).

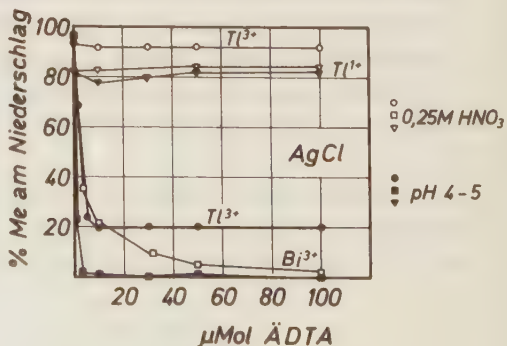
Abb. 106
Sorption von Pd(II)
bei Fällung von Jodid
mit Silbernitrat aus
unterschiedlich kon-
zentrierten Lösungen



4.10.2. Einfluß von Chelatbildnern auf die Adsorption

In starkem Maße wird die Sorption von Spurenelementen durch Chelatbildner, z.B. Äthylendiamintetraacetat (ÄDTA) beeinflusst. Fällt man unter den Rahmenbedingungen der Versuchsreihe I, jedoch ohne Zusatz von Salpetersäure, 10 mmol Silbernitrat mit 15 mmol Chlorid und untersucht die Adsorption der Spurenelemente Cd(II), Hg(II), Pb(II), Pd(II), Tl(I), Tl(III) und Bi(III) in Abhängigkeit von der Konzentration an ÄDTA in der Probelösung, so ergeben sich die in Abb. 107 und Abb. 108 gezeichneten Kurven. Man sieht, daß

Abb. 107
Einfluß von ÄDTA auf
die Adsorption von
Spurenelementen an
AgCl bei Fällung aus
fast neutraler bzw.
0,25 M salpetersaurer
Lösung



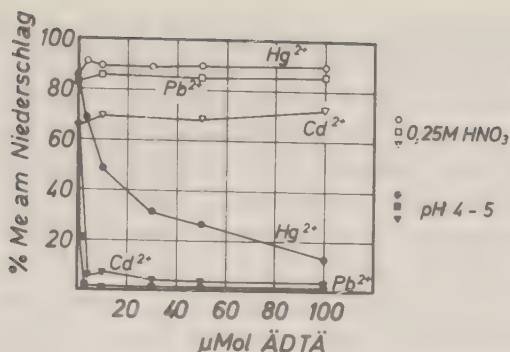


Abb. 108

Einfluß von ÄDTA auf die Adsorption von Spurenelementen an AgCl bei Fällung aus fast neutraler bzw. 0,25 M salpetersaurer Lösung

die Adsorption der meisten der oben genannten Spurenelemente schon bei wenig mehr als stöchiometrischem Zusatz an Komplexbildner vollständig zurückgedrängt wird. Allein die Adsorption von Tl(I) wird durch ÄDTA überhaupt nicht beeinflußt. Führt man die gleichen Untersuchungen in schwach saurer Lösung durch, so beobachtet man jetzt bei den meisten Elementen keinen Einfluß des Komplexbildners mehr und die Spurenelemente werden adsorbiert. Nur Wismut und Palladium bleiben bei genügendem ÄDTA-Überschuß auch in schwach saurer Lösung praktisch vollständig komplex gelöst.

Der beobachtete Einfluß des Chelatbildners auf die Adsorption läßt sich leicht erklären: Im Gegensatz zu Silber bilden die oben genannten Spurenelemente sehr stabile anionische ÄDTA-Komplexe ($\text{pK} > 16$). Thallium(I) macht eine Ausnahme deshalb, weil die Konstante seines ÄDTA-Komplexes noch kleiner ist als die des Silbers ($\text{pK}_{\text{AgY}^{3-}} = 7,2$; $\text{pK}_{\text{TlY}^{3-}} = 5,8$). Der Ag-ÄDTA-Komplex entsteht auch bei großem Silberüberschuß zunächst nicht, sondern es bilden sich mit Ausnahme von Thallium(I) bevorzugt die Chelate der genannten Spurenelemente. Da diese nun in Form von Komplexanionen vorliegen, beobachtet man bei negativ

geladener Oberfläche des AgCl-Niederschlages keine Adsorption. Die Komplexkonstanten aller ÄDTA-Komplexe gehorchen jedoch einer pH-Funktion in der Weise, daß mit steigender Acidität der Probelösung die pK-Werte kleiner werden (23). Deshalb gelangt man beim Ansäuern schließlich in ein Gebiet, in dem die zur Komplexbildung konkurrierende Adsorption der Spurenelemente zur dominierenden Reaktion wird. (Die Adsorption selbst ist, wie schon gezeigt wurde, praktisch unabhängig von der Acidität). Wegen der unterschiedlichen Komplexkonstanten der verschiedenen Ionen erhält man durch Einstellen geeigneter pH-Bedingungen die Möglichkeit zur selektiven Adsorption bestimmter Spurenelemente. Allerdings bestimmt nicht die Größe der Komplexkonstanten allein, ob unter gegebenen Bedingungen ein Spurenelement adsorbiert oder komplexiert wird, mitentscheidend ist auch die Stärke der Adsorption. So verhalten sich Pb(II) und Pd(II) trotz nahezu gleicher Komplexkonstanten

($pK_{PbY^{2-}} = 18,04$; $pK_{PdY^{2-}} = 18,5 \pm 0,6$) (23) (24) bei der AgCl-

Fällung in Gegenwart von ÄDTA unterschiedlich: In saurer Lösung wird Blei adsorbiert, Palladium dagegen komplexiert. Daraus folgt, daß Pb(II) fester als Pd(II) adsorptiv von AgCl gebunden wird.

Aber nicht nur bei Fällung mit Chloridüberschuß kann ÄDTA den Sorptionsverlauf der Spurenelemente beeinflussen. Fällt man AgCl in Gegenwart von Bleispuren unter den Rahmenbedingungen der Versuchsreihe I aus fast neutraler Lösung einmal unter Zusatz von 10 μ Mol ÄDTA, einmal ohne Zusatz von Chelatbildner, so findet man für beide Fälle einen gänzlich unterschiedlichen Sorptionsverlauf (Abb. 109). In Gegenwart von ÄDTA deuten die Meßwerte einen Sorptionsmechanismus an, wie er für die Adsorption von Anionenspuren typisch ist: Blei wird jetzt als ÄDTA-Komplex-Anion in dem Bereich vom Niederschlag mitgerissen, in dem dieser durch adsorbierte

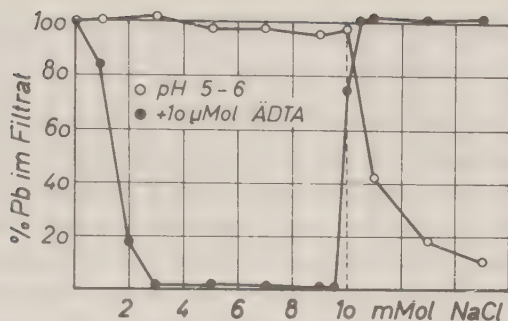


Abb. 109
Sorption von Pb(II)
an AgCl bei Fällung
mit und ohne Zusatz
von ÄDTA

Silber-Ionen positiv aufgeladen ist. Nach Überschreiten des Äquivalenzpunktes findet man dagegen das gesamte Blei wieder in Lösung. Der Sorptionsvorgang ist vollständig reversibel. Wie Pb(II) verhalten sich auch andere Spurenelemente. So werden Pd(II), Hg(II) und Ni(II) als Komplexanionen bei Silberüberschuß vollständig vom Niederschlag mitgerissen, bei Tl(III), Cd(II), Cu(II), Bi(III), Co(II) und Fe(III) findet man je nach Element einen Sorptionsgrad zwischen 80% und 20%, während Tl(I) und Zn(II) auch in Gegenwart von ÄDTA nicht sorbiert werden. Auffällig ist, daß auch Spurenelemente wie Cu(II) und Ni(II) bei Silberüberschuß von AgCl mitgerissen werden, die sonst über den gesamten Verlauf der AgCl-Fällung in Lösung bleiben. Ihre Sorption kann nicht ausschließlich durch den Komplexbildner verursacht sein, da andere Elemente, z.B. Zn(II), Co(II) und Fe(III), auch in Gegenwart von ÄDTA nicht oder nur in geringem Umfang von AgCl mitgerissen werden.

4.11. Blockierung der aktiven Oberfläche

Bei der Mehrzahl der von Silberchlorid adsorbierten Spurenelemente konnte gezeigt werden, daß eine bestimmte Niederschlagsmenge Ionen nur in begrenztem Umfang an seiner Oberfläche binden kann. So werden unter den Bedingungen der Versuchsreihe I von 10 mMol AgCl (1,43 g) bei Sättigung der aktiven Oberfläche 10 mg Pb(II) oder 6 mg Cd(II) oder 2,5 mg Tl(I) bzw. Tl(III), oder 3,2 mg Bi(III) oder 9,8 mg Hg(II) adsorbiert. Die Spurenelemente werden jedoch nicht mit gleicher Stärke vom Niederschlag festgehalten, worauf schon im Zusammenhang der Komplexbildung von Pb(II) und Pd(II) mit ÄDTA hingewiesen wurde (siehe 4.10.2.).

Liegen mehrere adsorbierbare Ionen nebeneinander vor, so konkurrieren sie um die aktive Oberfläche, wenn ihre Gesamtmenge über das Fassungsvermögen des Niederschlages hinausgeht. Dabei geben Bindefestigkeit und Gleichgewichtskonzentration den Ausschlag für die Bevorzugung eines Elementes.

Nach einer von FAJANS u.a. (9) angegebenen Methode kann man die relative Bindefestigkeit verschiedener adsorbierbarer Ionen dadurch bestimmen, daß man die aktive Oberfläche des Niederschlages durch Zusatz eines stark adsorbierbaren Ions mehr und mehr absättigt und in Abhängigkeit davon die Änderung des Adsorptionsgrades anderer Elemente untersucht.

Diese Methode wurde für AgCl und die daran adsorbierbaren Ionen Hg(II), Bi(III), Cd(II), Pb(II), Pd(II), Tl(I) und Tl(III) von uns angewandt. Unter den Rahmenbedingungen der Versuchsreihe I wurde bei Zusatz von 15 mMol NaCl die Abhängigkeit der Adsorption der oben genannten Elemente ermittelt, und zwar einmal vom Zusatz an Hg(II) (Abb. 110)

Abb. 110

Einfluß von Hg(II) auf
die Adsorption von
Spurenelementen an
 AgCl

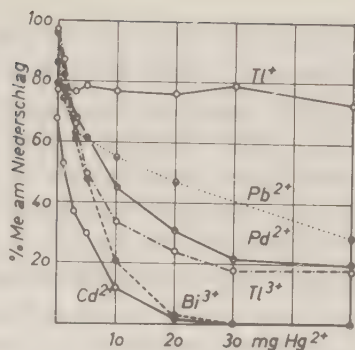
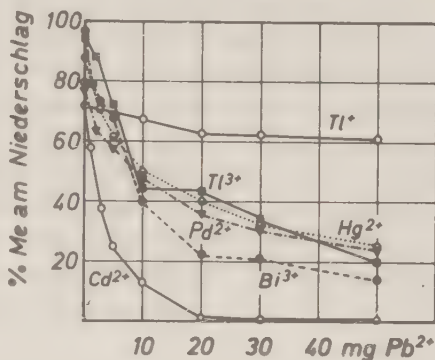


Abb. 111

Einfluß von Pb(II) auf
die Adsorption von
Spurenelementen an
 AgCl



und in einer weiteren Reihe von Pb(II) (Abb. 111). In beiden Fällen erhält man ein übereinstimmendes Ergebnis:

Die Adsorption von Tl(I) wird in beiden Fällen nicht merklich beeinflusst, die von Cd(II) dagegen schon durch geringe Zusätze von Hg(II) oder Pb(II) stark zurückgedrängt. Die anderen Ionen ordnen sich in ihrem Verhalten zwischen Tl(I) und Cd(II) ein. Insgesamt ergibt sich folgende Reihe in der Stärke der Adsorption:

$\text{Tl(I)} > \text{Pb(II)} > [\text{Hg(II)}, \text{Pd(II)}] > \text{Tl(III)} > \text{Bi(III)} > \text{Cd(II)}$.

Auffällig ist, daß man aus den bei Sättigung adsorbierten Spurenmengen keinen Schluß über die Bindefestigkeit ziehen kann, auch wenn man in molaren Einheiten rechnet. So werden von AgCl zwar bis zu 6 mg Cd(II) ($50\text{ }\mu\text{Mol}$) oder 2,5 mg Tl(I) ($12\text{ }\mu\text{Mol}$) vom Niederschlag mitgerissen, trotzdem ist Tl(I) wesentlich fester als Cd(II) gebunden. Daß auch die Ionenladung ohne Einfluß auf die adsorbierbare Menge ist, zeigt Thallium in seinen beiden Wertigkeitsstufen.

5. Vorschriftenanhang

Die im folgenden mitgeteilten Analysenvorschriften wurden zum großen Teil aus der Literatur entnommen, aber entsprechend den Versuchsverhältnissen dieser Arbeit modifiziert. Insbesondere wurde in allen Fällen der Einfluß größerer Mengen Silber und Fällungsmittel überprüft. Störendes Silber konnte häufig mit Hilfe von Jodid oder Thiocyanat maskiert bzw. durch geeignete Fällungsmethoden entfernt werden, störende Anionen wurden im allgemeinen durch Abkochen entfernt. Wegen der Vielzahl der durchzuführenden Versuche wurden vor allem solche Analysenmethoden ausgewählt, die eine schnelle und sichere Bestimmung erlauben, wobei wegen der Versuche mit jeweils einzelnen Ionen auf hohe Selektivität kein Wert gelegt zu werden brauchte. Unter den zur Verfügung stehenden Methoden haben sich photometrische Verfahren als besonders geeignet erwiesen. Die Eichfunktionen werden, soweit sie linear sind, mitgeteilt; die in der Gleichung auftretende Spurenmenge bezieht sich auf das der Bestimmung zugrunde liegende Meßvolumen.

5.1. Blei

Prinzip:

Blei wird aus alkalischer Lösung mit Natriumdiäthylthiocarbamidat (NaDDTC) und Chloroform als farbloser Komplex extrahiert. Die photometrische Bestimmung beruht auf der Verdrängungsreaktion zwischen Cu(II) und Pb(DDTC)_2 , die beim Schütteln der organischen, das Pb(DDTC)_2 enthaltenden Phase mit Kupfersulfat stattfindet. Dabei geht Pb(II) in die wässrige Phase; die äquivalente Menge des gelbbraunen Cu(DDTC)_2

wird photometrisch bestimmt (25).

Bis zu 1 g Silber kann durch Cyanid maskiert werden, ohne daß die Bleibestimmung beeinträchtigt wird. Die Anionen der untersuchten Systeme stören nicht.

Bestimmungsverfahren:

50,0 ml des Zentrifugates werden mit 10 ml 10%iger NaOH und 20 ml 10%iger NaCN versetzt. Dann fügt man 2 ml 1%ige NaDDTC-Lösung hinzu und extrahiert ca. 15 sec mit 20,0 ml CHCl_3 . Die organische Phase wird zum größten Teil durch etwas Filterflockenmasse in einen Scheidetrichter abgelassen und sofort mit 10 ml 5%iger CuSO_4 -Lösung geschüttelt. Die Extinktion E der organischen Phase wird in 1 cm Küvetten bei 436 nm gegen einen Blindwert gemessen.

$$\mu\text{g Pb} = 308 \cdot E$$

5.2. Cadmium

Prinzip:

Da in der Literatur kein photometrisches Bestimmungsverfahren für Cadmium in Gegenwart großer Mengen Silber bekannt ist, wurde ein brauchbares Verfahren entwickelt.

Grundlage ist die Austauschreaktion von Cadmium mit dem Kupferkomplex der Diäthylentriaminpentaessigsäure (DÄTPA) und die photometrische Bestimmung des freigesetzten Kupfers mit Zincon. Die Reaktion ist pH-abhängig. Hinsichtlich der Austauschgeschwindigkeit von Cd(II) mit Cu-DÄTPA hat sich ein pH Wert um 8,5 als optimal erwiesen. Bei diesem pH Wert ist auch der Einfluß von Zincon auf überschüssiges Cu-DÄTPA praktisch zu vernachlässigen. Die Cu-DÄTPA-Konzentration ist in weiten Grenzen ohne Einfluß auf die resultierende

Extinktion. Die Cu-DÄTPA-Lösung muß einen geringen Kupferüberschuß enthalten, der allerdings zum Blindwert beiträgt. Mindestens 400 mg Silber können mit Thiocyanat komplex in Lösung gehalten werden, ohne daß dadurch in das komplizierte Gleichgewichtssystem der Farbkomplexe eingegriffen wird. Von den untersuchten Anionen stört nur Cyanid, das durch Abrauchen mit Salpetersäure entfernt wird. Ammoniak und Ammoniumsalze stören.

Bestimmungsverfahren:

25,0 ml des Zentrifugates werden in einem 50 ml Meßkolben mit 8 ml Pufferlösung (nach CLARK und LUBS) versetzt und mit 1 M NaOH auf pH 8-8,5 eingestellt. In Gegenwart von Silber setzt man 3-6 ml 8 M NaSCN-Lösung hinzu. Nach Zusatz von 2 ml einer schwach alkalischen 0,1%igen Zincon-Lösung sowie 3,00 ml einer Cu-DÄTPA-Lösung füllt man zur Marke auf. Die Extinktion E wird nach etwa 10 min in 2 cm Küvetten bei 620 nm gegen einen Reagenzienblindwert bestimmt.

$$\mu\text{g Cd} = 193 \cdot E$$

Cu-DÄTPA-Lösung: 101,0 ml 0,1 M CuSO_4 werden mit 100,0 ml einer 0,1 M DÄTPA-Lösung versetzt und auf 1 l aufgefüllt. Diese Lösung wird auf $2 \cdot 10^{-3}$ M verdünnt.

Pufferlösung: 26 g H_3BO_3 + 30 g KCl + 3,2 g NaOH werden zu 1 l gelöst.

5.3. Cer

Prinzip:

Ce(III) und Ce(IV) werden in schwach alkalischer Lösung mit Neothorin photometrisch bestimmt (26) (27). Bis zu 300 mg Silber können mit Thiocyanat komplex in Lösung gehalten werden und sind nahezu ohne Einfluß auf die Extinktion.

Bestimmungsverfahren:

25,0 ml des Zentrifugates werden in einem 50 ml Meßkolben mit 3 ml einer 0,1%igen Neothorin-Lösung versetzt. Nach Zugabe von 10 ml Puffer pH 8 ($4,5 \text{ M NH}_4\text{Cl}$, $0,25 \text{ M NH}_3$), 5,0 ml $1,25 \text{ M NaOH}$ sowie 5 ml einer 8 M NaSCN -Lösung füllt man zur Marke auf. Die Extinktion wird in 1 cm Küvetten bei 578 nm gegen einen Blindwert bestimmt. Die Eichkurven für Ce(III) und Ce(IV) sind verschieden, Ce(IV) liefert etwa 15% tiefere Werte. Beide Eichkurven sind nicht linear.

5.4. Chrom

Prinzip:

Cr(III) wird in schwefelsaurer Lösung zu Chromat oxydiert, nach Zusatz von Wasserstoffperoxid als Perchromsäure mit Isobutylmethylketon (IBMK) extrahiert und photometrisch bestimmt (28). Da Silber die Bestimmung stört, wird es zuvor mit Chlorid ausgefällt; dabei treten keine Verluste an Chrom auf. Alle untersuchten Anionen stören die Bestimmung und müssen durch Abrauchen mit Schwefelsäure entfernt werden. Das Verfahren liefert wegen seiner geringen Empfindlichkeit nur wenig befriedigende Ergebnisse.

Bestimmungsverfahren:

Die silberfreie Probelösung wird mit 3 ml $10 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ zur Trockne abgeraucht und der Rückstand mit ca. 40 ml Wasser aufgenommen. Nach Zusatz von 2 g $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ erhitzt man etwa 15 min zum Sieden und kühlt dann auf fast 0°C ab. Die Lösung wird mit eiskaltem Wasser in einen gekühlten Scheidetrichter übergespült und mit 25,0 ml gekühltem IBMK überschichtet. Die Temperatur muß unter 10°C liegen. Nach Zugabe von 3 Tropfen 30%igem H_2O_2 wird sofort extrahiert.

Die Extinktion E des Extraktes wird in 5 cm Küvetten bei 590 nm gegen einen Reagenzienblindwert gemessen.

$$\mu\text{g Cr} = 498 \cdot E$$

5.5. Eisen

Prinzip:

Eisen wird mit Sulfosalicylsäure bestimmt (29). Silber wird durch Ammoniak komplex in Lösung gehalten, wobei bis zu 0,5 g Ag ohne Einfluß auf die Bestimmung sind. Von den untersuchten Anionen stört nur Cyanid, das durch Abrauchen mit Schwefelsäure entfernt werden muß.

Bestimmungsverfahren:

50,0 ml der Probelösung werden in einem 100 ml Meßkolben mit 10 ml 20%iger Sulfosalicylsäure versetzt und mit konz. Ammoniak zur Marke aufgefüllt. Die Extinktion E wird bei 420 nm in 2 cm Küvetten gegen einen Blindwert bestimmt.

$$\mu\text{g Fe} = 521 \cdot E$$

Enthält die Probelösung mehr als 500 mg Silber, so muß ein kleinerer aliquoter Teil der Probelösung verwendet werden.

5.6. Gallium

Prinzip:

Gallium wird in einer von uns ausgearbeiteten Bestimmungsverfahren mit Mämatein photometrisch bestimmt. Die Extinktion

wird im isosbestischen Punkt zwischen den Absorptionsmaxima des 1 : 1 und 1 : 2 Komplexes bei 590 nm gemessen. Weitere Einzelheiten siehe (30). Da ein geeignetes Maskierungsreagenz für Silber nicht gefunden wurde, müssen mehr als 50 mg Silber im Zentrifugat vor der Bestimmung als AgCl ausgefällt werden. Störende Anionen wie Cyanid, Bromat und Jodat werden durch Abrauchen mit Schwefelsäure entfernt.

Bestimmungsverfahren:

15,0 ml des Zentrifugates werden in einem 50 ml Meßkolben mit 10 ml Acetatpuffer pH 4,6 (1 M Essigsäure, 1 M Natriumacetat), 3 ml 1,25 M NaOH, 2 ml 8 M NaJ, 5 ml 5%ige Polyviol-Lösung (M05/140, Wacker-Chemie) sowie 2 ml 0,05%ige Hämatein-Lösung in absolutem Dioxan versetzt und zur Marke aufgefüllt. Die Extinktion E wird in 1 cm Küvetten bei 590 nm gegen einen Blindwert bestimmt.

$$\mu\text{g Ga} = 84 \cdot E$$

5.7. Gold

Prinzip:

Gold wird aus bromwasserstoffsaurer Lösung mit Isobutylmethylketon (IBMK) extrahiert und bei 405 nm photometrisch bestimmt (31). Bis 100 mg Silber können in hoher Bromid-Konzentration komplex in Lösung gehalten werden.

Bestimmungsverfahren:

40,0 ml des Zentrifugates werden mit 25 ml 48%iger Bromwasserstoffsäure versetzt, die freies Brom in genügender Konzentration enthalten muß. Zur Mischung gibt man 10,0 ml IBMK und extrahiert etwa 2 min. Mitextrahiertes freies Brom wird in dieser Zeit durch IBMK reduziert. Der Extrakt wird sofort

durch wenig Filterflockenmasse in eine 1 cm Küvette abgelassen und bei 405 nm gegen IBMK photometriert. Ein Blindwert wird rechnerisch berücksichtigt.

$$\mu\text{g Au} = 290 \cdot E$$

5.8. Indium

Prinzip:

Indium wird in gepufferter Lösung mit Pyridyl-azo-resorcinol (PAR) photometrisch bestimmt (32). Die Extinktion ist in starkem Maße pH- und zeitabhängig, so daß das Verfahren nur wenig befriedigende Werte liefert. Mindestens 200 mg Silber können mit Thiocyanat komplex in Lösung gehalten werden, allerdings mindert eine hohe NaSCN-Konzentration die Extinktion. Störende Anionen wie Cyanid, Bromat und Jodat werden durch Abrauchen mit Schwefelsäure entfernt. Überschüssige Säure wird bis zur Trockne abgedampft.

Bestimmungsverfahren:

30,0 ml des Zentrifugates werden in einem 50 ml Meßkolben mit 5 ml Puffer pH 6,5 (1 M Natriumacetat, 1 M Ammoniumacetat, 0,2 M Essigsäure), 3 ml 10^{-3} M PAR (in Wasser) sowie 6,0 ml 1,25 M NaOH versetzt und nach Zugabe von 5 ml 8 M NaSCN zur Marke aufgefüllt. Die Extinktion E wird nach 5 min in 1 cm Küvetten bei 540 nm gegen einen Blindwert bestimmt.

$$\mu\text{g In} = 180 \cdot E$$

5.9. Kobalt

Prinzip:

Kobalt wird aus schwach saurer Lösung als blauer Thiocyanatkomplex mit Isobutylmethylketon (IBMK) extrahiert und photometrisch bestimmt (33) (34). Bis zu 1 g Silber kann durch Thiocyanatkomplex in Lösung gehalten werden und stört die Bestimmung nicht. Von den untersuchten Anionen müssen Cyanid, Bromat und Jodat durch Abrauchen mit Schwefelsäure zerstört werden.

Bestimmungsverfahren:

50,0 ml des Zentrifugates werden mit 10 ml Acetatpuffer pH 6,5 sowie mit 40 ml 50%iger NH_4SCN -Lösung versetzt. Das Kobalt wird durch zweimalige Extraktion mit je 10 ml IBMK abgetrennt, der Extrakt durch wenig Filterflockenmasse in einen 25 ml Meßkolben abgelassen. Die Extinktion E wird bei 620 nm in 2 cm Küvetten gegen IBMK gemessen.

$$\mu\text{g Co} = 424 \cdot E$$

Zur Entfernung störenden Eisens werden die Thiocyanat- und die Puffer-Lösung mit IBMK geschüttelt, die Pufferlösung unter Zusatz von wenig NH_4SCN .

5.10. Kupfer

Prinzip:

Kupfer wird in ammoniakalischer Lösung mit Zincon photometrisch bestimmt (35). Bis zu 400 mg Silber bleiben als Ammin-Komplex in Lösung und sind ohne Einfluß auf die Bestimmung. Von den untersuchten Anionen stört nur Cyanid,

das durch Abrauchen mit Salpetersäure entfernt wird.

Bestimmungsverfahren:

25,0 ml des Zentrifugates werden in einem 50 ml Meßkolben mit 20 ml Ammoniak-Ammoniumchlorid-Puffer pH 10 sowie 2 ml einer 0,1 %igen schwach alkalischen Zinconlösung versetzt. Die Extinktion wird bei 620 nm in 1 cm Küvetten gegen einen Blindwert gemessen.

$$\epsilon_{\text{Cu}} = 222 \cdot E$$

Pufferlösung: 54g NH_4Cl + 350 ml 25%iges Ammoniak werden zu 1 l gelöst.

5.11. Lanthan

Prinzip:

Lanthan wird nach dem gleichen Verfahren wie Cer mit Neothorin bestimmt. Die Eichkurve verläuft auch hier nicht linear.

5.12. Mangan

Prinzip:

Mangan wird als Permanganat photometrisch bestimmt (36) (1). Die untersuchten Anionen stören und werden durch Abrauchen mit Schwefelsäure entfernt. Bis zu 200 mg Silber stören die Bestimmung nicht.

Bestimmungsverfahren:

50,0 ml des Zentrifugates werden mit 5 ml 10 M H_2SO_4 bis zum

Auftreten weißer Nebel abgeraucht. Nach dem Abkühlen wird mit Wasser auf ca. 25 ml verdünnt und bei silberfreien Proben mit 0,2 ml 1 M AgNO_3 versetzt. Nach Zugabe von 10 ml 10%iger $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ -Lösung kocht man 3 min und kühlt die Lösung sofort auf Zimmertemperatur ab. Nach Überspülen in einen 50 ml Meßkolben wird die Extinktion E der Lösung in 5 cm Küvetten bei 530 nm gegen einen Blindwert gemessen.

$$\mu\text{g Mn} = 255 \cdot E$$

5.13. Nickel

Prinzip:

Nickel wird aus schwach ammoniakalischer Lösung als Diacetyldioxim-Komplex mit Chloroform extrahiert und im Extrakt photometrisch bestimmt (37) (38). Silber bleibt als Ammin-Komplex in Lösung und stört die Bestimmung nicht. Von den untersuchten Anionen stört nur Cyanid, das durch Abrauchen mit Salpetersäure entfernt wird.

Bestimmungsverfahren:

50,0 ml des Zentrifugates werden mit 1%iger Diacetyldioxim-Lösung versetzt. Dann wird solange tropfenweise Ammoniak hinzugefügt, bis sich die Lösung rot färbt und eventuell ausgefallenes Silberoxid wieder gelöst ist. Danach wird mit 15,0 ml CHCl_3 1 min extrahiert und die Extinktion E des Extraktes in 1 cm Küvetten bei 366 nm gemessen.

$$\mu\text{g Ni} = 280 \cdot E$$

5.14. Palladium

Prinzip:

Palladium wird über den $\text{PdJ}_{1/4}^{2-}$ -Komplex bestimmt, der sich bei genügender Jodidkonzentration ($> 1,5\text{M}$) quantitativ bildet (39). Bis zu 250 mg Silber können als Jodokomplex in Lösung gehalten werden und sind ohne Einfluß auf die Bestimmung. Störende Anionen wie Cyanid, Thiocyanat, Bromat und Jodat werden durch Abrauchen mit Schwefelsäure/Salpetersäure entfernt. Die Säurekonzentration ist ohne Bedeutung, solange kleine Mengen freies Jod durch Ascorbinsäure noch reduziert werden.

Bestimmungsverfahren:

40,0 ml des Zentrifugates werden in einem 50 ml Meßkolben mit 8 ml 8 M NaJ-Lösung versetzt und mit 5%iger Ascorbinsäure-Lösung zur Marke aufgefüllt. Die Extinktion E wird in 2 cm Küvetten bei 405 nm gegen einen Blindwert bestimmt.

$$\mu\text{g Pd} = 246 \cdot E$$

5.15. Quecksilber

Prinzip:

Quecksilber wird aus gepufferter Lösung mit definiert überschüssigem Dithizon und Tetrachlorkohlenstoff extrahiert und indirekt über das unverbrauchte Dithizon photometrisch bestimmt (40). Andere Spurenelemente werden mit ÄDTA maskiert. In > 3 M Thiocyanat-Lösung reagiert auch Silber bis mindestens 400 mg nicht mehr mit Dithizon, während eine einmalige Extraktion des Quecksilbers noch nahezu vollständig ist.

Von den untersuchten Anionen stören Cyanid und Jodid sowie Bromat und Jodat, wobei die letzteren durch Reduktion mit Hydroxylammoniumchlorid zerstört werden können. Störendes Jodid läßt sich durch Fällung mit überschüssigem Silber entfernen. Unter diesen Bedingungen wird kein Quecksilber vom Niederschlag mitgerissen, wie sich aus Vorversuchen ergab.

Bestimmungsverfahren:

10,0 ml des 0,25 M salpetersauren Zentrifugates werden in einem Scheidetrichter mit 2 ml 0,1 M ÄDTA, 10 ml Pufferlösung und 20 ml 8 M NaSCN-Lösung versetzt und mit Wasser auf konstant 50 ml verdünnt. Dann wird mit 20,0 ml Dithizon-Lösung in CCl_4 30-45 sek extrahiert. Die Dithizon-Lösung muß bei 620 nm gegen reines CCl_4 in 1 cm Küvetten gemessen eine Extinktion von 0,98-1,05 ergeben. Sie ist zur Extraktion bis zu 50 μg Hg geeignet. Der Extrakt wird sofort durch etwas Filterflockenmasse in eine 1 cm Küvette abgelassen und gegen Dithizonlösung bei 620 nm photometriert. Die Extinktionsdifferenz ist der Quecksilberkonzentration proportional:

$$\mu\text{g Hg} = 69 \cdot E$$

Sofern die Probelösung oxydierende Stoffe enthält, wird vor Zugabe aller Reagenzien Hydroxylammoniumchlorid bis zur vollständigen Reduktion hinzugefügt. Die als Vergleich verwendete Dithizonlösung muß nach spätestens 5 min erneuert werden!

Pufferlösung:

Acetatpuffer (0,7 M CH_3COOH , 1,3 M CH_3COONa).

5.16. Rhenium

Prinzip:

Rhenium wird in schwach saurer, thiocyanathaltiger Lösung mit Zinn(II)chlorid zu Re(IV) bzw. Re(V) reduziert, mit Isobutylmethylketon (IBMK) extrahiert und im Extrakt photometrisch bestimmt (41). Silber bleibt komplex in Lösung und ist ohne Einfluß auf die Bestimmung. Störende Anionen wie Bromat, Jodat und Jodid werden durch Abrauchen mit Salzsäure entfernt.

Bestimmungsverfahren:

25,0 ml des Zentrifugates werden mit 10 ml 8 M NaSCN-Lösung sowie 10 ml einer salzsauren SnCl_2 -Lösung versetzt und 10 min stehen gelassen. Nach Zugabe von 25,0 ml IBMK wird 1-2 min extrahiert. Der Extrakt wird in 1 cm Küvetten bei 436 nm gegen einen Blindwert photometriert. Die Eichkurve verläuft im unteren Teil bis etwa 2 µg/ml Re nicht linear.

SnCl_2 -Lösung: 20 g $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ + 250 ml 37%ige HCl werden zu 1 l gelöst.

5.17. Rhodium

Prinzip:

Rhodium wird nach dem Zinn(II)chlorid-Verfahren bestimmt (42). Auf Zusatz von SnCl_2 zu einer stark sauren Rhodium-Lösung entsteht beim Erwärmen eine rote Farbverbindung, die mit IBMK extrahiert und photometrisch bestimmt werden kann. Silber stört die Reaktion und muß zuvor durch Fällung mit Chlorid entfernt werden. Dabei treten keine Rhodium-Verluste auf. Bis auf Chlorid stören alle Anionen einschließlich Nitrat; sie werden durch Abrauchen mit Salzsäure entfernt.

Bestimmungsverfahren:

30,0 ml des silberfreien Zentrifugates werden 3 mal mit

37%iger Salzsäure zur Trockne abgedampft. Zum Rückstand gibt man etwa 15 ml Wasser, 10 ml 37%ige Salzsäure sowie 5 ml salzsaure SnCl_2 -Lösung und erwärmt etwa 40 min bis fast zum Sieden. Nach dem Abkühlen spült man mit Hilfe einer 0,1 M SnCl_2 in 2 M HCl -Lösung in einen Scheidetrichter über. Das Volumen soll etwa 50 ml betragen. Nach Zusatz von 25,0 ml IBMK extrahiert man etwa 10 sek und mißt sofort die Extinktion E des Extraktes in 1 cm Küvetten bei 366 nm gegen reines IBMK. Ein Blindwert wird rechnerisch berücksichtigt.

$$\mu\text{g Rh} = 132 \cdot E$$

5.18. Thallium(I), (III)

Prinzip:

Das Analysenprinzip entspricht dem der Bleibestimmung (25). Tl(III) wird zu Tl(I) reduziert und aus der Eichfunktion für Tl(I) ermittelt.

Bestimmungsverfahren:

Auch die Bestimmungsvorschrift entspricht weitgehend der des Bleis. Es wird lediglich zusätzlich zu Anfang 1 ml 1%ige Hydroxylammoniumchloridlösung hinzugefügt und mit nur 10,0 ml CHCl_3 extrahiert.

$$\mu\text{g Tl} = 300 \cdot E$$

5.19. Thorium

Prinzip:

Thorium wird mit Xylenolorange photometrisch bestimmt (43).

Die Extinktion ist von der Acetat-Konzentration abhängig; deshalb muß die Puffermenge konstant bleiben. Bis zu 300 mg Silber können mit Thiocyanat komplex in Lösung gehalten werden, allerdings mindert eine zu hohe SCN^- -Konzentration die Extinktion. Die Meßwerte sind geringfügig zeitabhängig.

Bestimmungsverfahren:

30,0 ml des 0,25 M salpetersauren Zentrifugates werden in einem 50 ml Meßkolben mit 2 ml einer 0,1 M Xylenolorange-Lösung, 5 ml Pufferlösung sowie 6 ml 1,25 M NaOH versetzt. Nach Zugabe von 5 ml 8 M NaSCN-Lösung wird zur Marke aufgefüllt und nach 30 min bei 570 nm in 2 cm Küvetten gegen Wasser gemessen. Die Eichkurve verläuft nicht linear.

Pufferlösung: 0,5 M CH_3COONa , 2,75 M CH_3COOH .

5.20. Uran

Prinzip:

Uran wird aus schwach saurer, thiocyanathaltiger Lösung mit verdünntem Tributylphosphat (TBP) extrahiert und im Extrakt photometrisch bestimmt (44) (45). Silber kann durch Thiocyanat komplex in Lösung gehalten werden und ist ohne Einfluß auf die Bestimmung. Störende Anionen wie Bromat, Jodat und Cyanid werden durch Abrauchen mit Schwefelsäure entfernt.

Bestimmungsverfahren:

40,0 ml des Zentrifugates werden mit 10 ml 8 M NaSCN-Lösung versetzt und mit 10 ml 1 M TBP in Methylisobutylketon extrahiert. Der Extrakt wird durch wenig Filterflockenmasse in eine 2 cm Küvette abgelassen und bei 366 nm gegen einen

Blindwert photometriert.

$$\mu\text{g U} = 246 \cdot E$$

5.21. Wismut

Wismut wurde bevorzugt als $\text{Bi}(\text{DDTC})_3$ photometrisch bestimmt. Lediglich bei der Untersuchung des Niederschlages in der Versuchsreihe IV wurde der BiJ_4^- -Komplex photometriert, weil diese Methode die Bestimmung auch größerer Mengen Bi gestattet.

a) Bestimmung als $\text{Bi}(\text{DDTC})_3$

Prinzip:

Wismut wird aus alkalischer Lösung als $\text{Bi}(\text{DDTC})_3$ mit Chloroform extrahiert und bei 366 nm photometrisch bestimmt (46) (47). Silber kann durch Cyanid maskiert werden; die untersuchten Anionen stören nicht.

Bestimmungsverfahren:

50,0 ml des Zentrifugates werden mit 10 ml 10%iger NaOH und 20 ml 10%iger NaCN sowie 2 ml 1%iger NaDDTC-Lösung versetzt. Dann wird dreimal mit CHCl_3 extrahiert (10 ml, 10 ml, 5 ml). Die vereinigten Extrakte werden auf 25,0 ml aufgefüllt. Die Extinktion E wird bei 366 nm in 2 cm Küvetten gegen einen Blindwert gemessen.

$$\mu\text{g Bi} = 275 \cdot E$$

b) Bestimmung als BiJ_4^-

Prinzip:

Wismut wird als BiJ_4^- -Komplex photometrisch bestimmt, der

sich bei genügendem Jodidüberschuß in schwach saurer Lösung quantitativ bildet (2) (48). Silber bleibt infolge der hohen Jodidkonzentration komplex in Lösung und stört nicht.

Bestimmungsverfahren:

Der zentrifugierte Silberhalogenid-Niederschlag wird in 15 ml 8 M NaJ-Lösung gelöst und freies Jod durch Zugabe von 2 ml 1%iger Ascorbinsäure-Lösung reduziert. Nach Überspülen in einen 50 ml Meßkolben wird die Extinktion bei 468 nm in 1 cm Küvetten gegen einen Blindwert ermittelt.

$$\mu\text{g Bi} = 855 \cdot E$$

5.22. Zink

Prinzip:

Zink wird in alkalischer Lösung mit Zincon photometrisch bestimmt (35). Bis zu 100 mg Silber können durch Jodid komplex in Lösung gehalten werden. Von den untersuchten Anionen stört nur Cyanid; es wird durch Abrauchen mit Schwefelsäure entfernt. Ammoniak und Ammoniumsalze verhindern die Farbbildung.

Bestimmungsverfahren:

25,0 ml des Zentrifugates werden in einem 50 ml Meßkolben mit 10 ml Puffer pH 9 (nach CLARK und LUBS), 3 ml einer schwach alkalischen 0,1%igen Zinconlösung sowie 5 ml einer 1,25 M NaOH versetzt. In Gegenwart von Silber gibt man noch 7 ml einer 8 M NaJ-Lösung hinzu. Die Extinktion E wird bei 620 nm in 1 cm Küvetten gegen einen Blindwert bestimmt.

$$\mu\text{g Zn} = 147 \cdot E$$

5.23. Zinn

Prinzip:

Zinn wird aus perchlorsaurer jodidhaltiger Lösung als SnJ_4 mit Benzol extrahiert (49) und photometrisch mit Hämatein bestimmt (50). Silber bleibt komplex in Lösung und wird nicht extrahiert. Störende Anionen wie Bromid, Cyanid, Thiocyanat, Bromat und Jodat werden durch Abrauchen mit Schwefelsäure entfernt.

Bestimmungsverfahren:

30,0 ml des Zentrifugates werden, soweit erforderlich, mit H_2SO_4 abgeraucht und in einen Scheidetrichter übergespült. Dann wird soviel NaJ und HClO_4 hinzugefügt, daß eine Lösung entsteht, die mindestens 2,5 M an NaJ sowie 1 M an HClO_4 ist. Das Zinn wird mit 20,0 ml Benzol extrahiert. 15,0 ml der organischen Phase werden in einen 100 ml Meßkolben gegeben und mit 20 ml Wasser sowie 6 ml 25%iger Salzsäure unterschichtet. Nach Abdampfen des Benzols und Abkühlen der Lösung wird 1 Tropfen Tropäolin 00 zugesetzt. Dann wird mit gesättigter Natriumacetat-Lösung bis zum Umschlag des Indikators gepuffert, und es werden sofort 2 ml 1%ige Ascorbinsäure-Lösung, 5 ml 10%ige Polyviol-Lösung (M05/140, Wacker-Chemie) sowie 2 ml 0,05%ige Hämatein-Lösung (in absolutem Dioxan) hinzugegeben. Nach Auffüllen zur Marke wird die Lösung nach 30 min bei 590 nm in 1 cm Küvetten gegen einen Blindwert photometriert.

$$\mu\text{g Sn} = 153 \cdot E$$

6. Diskussion

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollte vor allem das Mitfällungsverhalten von Spurenelementen bei der Abtrennung großer Mengen Silber mit verschiedenen Fällungsmitteln - Halogenide, Pseudohalogenide, Bromat und Jodat - untersucht werden. Solche Untersuchungen sind besonders im Hinblick auf eine analytische Anwendung von Matrixfällungen zur Spurenanreicherung von Interesse.

Es zeigte sich, daß die Auswahl und der mitgerissene Anteil von Spurenelementen bei den einzelnen Silberniederschlägen sehr verschieden sein können, wobei das unterschiedliche Sorptionsverhalten der Spurenelemente den Schluß nahelegt, daß mehrere Mechanismen für die Sorption verantwortlich sind. Es ist interessant, die Ergebnisse dieser Arbeit mit den bekannten Mitfällungsgesetzen zu vergleichen, von denen die HAHN'schen Regeln (10) wegen ihrer umfassenden Aussage von besonderer Bedeutung sind.

Tatsächlich paßt die an den Silberhalogeniden gefundene Sorption von Pb(II), Bi(III), Hg(II), Cd(II), Tl(I), Tl(III) und Pd(II) sowie die Sorption dieser Elemente und zusätzlich die von Co(II), Ni(II), Cu(II), In(III), Fe(III) und Th(IV) an AgSCN bis auf wenige Ausnahmen weitgehend in das von HAHN entwickelte Modell der ladungsbedingten Adsorption: Die genannten Spurenelemente werden dann vom Niederschlag adsorptiv gebunden, wenn dieser durch überschüssige Halogenid- bzw. Thiocyanat-Ionen negativ aufgeladen ist. Der Sorptionsgrad, über den die HAHN'schen Regeln keine Aussage machen, wird im allgemeinen mit steigender überschüssiger Halogenid- bzw. Thiocyanat-Konzentration größer, sofern das Spurenelement nicht durch Nebenreaktionen in einen anionischen Komplex genügender Stabilität überführt wird.

Daß AgCl , AgBr , AgJ und AgSCN tatsächlich eine Oberflächenladung tragen, deren Vorzeichen vom jeweils überschüssigen Reaktionspartner bestimmt wird, ist seit den klassischen Versuchen von LOTTERMOSER (16) (17) bekannt. Es gibt verschiedene Möglichkeiten, den experimentellen Nachweis für Ladung und Ladungsrichtung zu führen, von denen die Beobachtung der Wanderungsrichtung von Niederschlagspartikeln im elektrischen Feld (16) (9) sowie die Messung des "Klarpunktes" von Fällungsreaktionen (18) in der Literatur am häufigsten benutzt werden. Ausgehend von einer Diskussionsbemerkung von E. WICKE, Münster, haben wir die Aufladung der oben genannten Niederschläge auch unter unseren standardisierten Versuchsbedingungen durch einfache Flotationsversuche nachweisen können.

Es zeigte sich nämlich, daß die Niederschläge, sofern sie durch überschüssige Ag^+ -Ionen positiv aufgeladen sind, entgegen der Schwerkraft von dem anionischen Schaum geeigneter Alkylbenzolsulfonate getragen werden. Bei Umladung der Niederschläge sinken die Teilchen augenblicklich zu Boden. Durch überschüssiges Halogenid negativ aufgeladene Niederschläge lassen sich mit Hilfe des kationischen Schaumes der Invertseife "Zephirol" (Alkyldimethylbenzylammoniumchlorid) flotieren, während positiv geladene Niederschläge zu Boden sinken. Die Aufladung erfolgt sowohl in neutraler wie in schwach saurer Lösung (siehe Tabelle 1, Seite 126).

Der Sorptionsvorgang für die untersuchten Spurenelemente ist an den Silberhalogeniden und Silberthiocyanat bei Änderung der Ladungsrichtung weitgehend reversibel. So können die zunächst adsorbierten Spuren-Kationen durch Zusatz überschüssigen Silbers wieder desorbiert werden. Allerdings ergeben sich bei den verschiedenen Silberniederschlägen Unterschiede im Grad der Reversibilität. Der desorbierbare Anteil der Spurenelemente ist eigenartigerweise bei AgCl ,

AgJ und AgSCN im allgemeinen größer als bei AgBr. Außerdem ist in der Regel nur der Teil der sorbierten Spurenmenge reversibel ablösbar, der erst im Äquivalenzpunkt in meist scharfer Reaktion mitgerissen wird.

Die geladenen Niederschläge besitzen eine nur begrenzte aktive Oberfläche, so daß ein Spurenelement nicht in beliebigem Umfang von einer bestimmten Niederschlagsmenge adsorptiv gebunden werden kann. So wurde für Silberchlorid gefunden, daß von 10 mMol AgCl unter den gewählten Versuchsbedingungen nur bis zu 10 mg Pb oder 6 mg Cd oder 2,5 mg Tl(I) bzw. Tl(III) oder 2,3 mg Bi(III) oder 9,8 mg Hg(II) adsorbiert werden. Dann ist der Niederschlag mit dem jeweiligen Spurenelement abgesättigt.

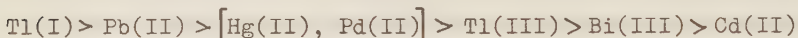
Bei entsprechenden Versuchen mit AgBr und AgJ ließ sich die Adsorptionskapazität in nur wenigen Fällen bestimmen, da meist gleichzeitig Nebenreaktionen ablaufen (Ausfällung bzw. Komplexbildung der Spurenelemente mit überschüssigem Bromid oder Jodid). So konnte lediglich ermittelt werden, daß von 10 mMol AgBr bis zu 25 mg Pb oder 12 mg Bi adsorptiv gebunden werden.

Im Vergleich zu den Silberanalogeniden ist die Adsorptionskapazität von AgSCN nur gering. Sofern wegen der schwachen Sorption der Spurenelemente überhaupt eine Sättigung erreicht werden konnte, liegt sie bei etwa 1 mg Spurenelement pro 10 mMol AgSCN.

Auffällig ist, daß die maximal adsorbierbaren Mengen der Spurenelemente nicht äquivalent sind, auch nicht bei Berücksichtigung der unterschiedlichen Ionenwertigkeiten: Trotz nahezu gleicher Atomgewichte von Pb, Bi, Tl und Hg ist die Adsorptionskapazität von AgCl für diese Elemente ohne erkennbare Gesetzmäßigkeit unterschiedlich. Ebenso bemerkenswert ist im folgenden die Tatsache, daß die Größe der

Adsorptionskapazität kein Maß für die Stärke ist, mit der die einzelnen Spurenelemente vom AgCl-Niederschlag festgehalten werden.

Nach einer von FAJANS u.a. (9) beschriebenen Methode kann man die relative Bindefestigkeit der einzelnen adsorbierbaren Spurenelemente dadurch bestimmen, daß man ihre Verdrängung von der Oberfläche auf Zusatz eines anderen stark adsorbierbaren Ions mißt. Für AgCl haben wir auf diese Weise durch Zusatz steigender Mengen Hg(II) bzw. Pb(II) folgende Reihe abnehmender Bindefestigkeit gefunden:



Eine theoretische Begründung dieser Reihenfolge, etwa anhand der Fällungsregeln, der Wertigkeit, der Ionenradien u.a., ist bisher nicht möglich.

Schwierigkeiten bei der Deutung des Sorptionsmechanismus treten in den Fällen auf, in denen ein Spurenelement mit dem Fällungsmittel, etwa Halogenid, selbst eine schwerlösliche Verbindung bildet, deren Löslichkeitsprodukt der Rechnung nach unter den Versuchsbedingungen überschritten wird. Allein aus der Reversibilität der Sorptionsreaktion darf man noch nicht den Schluß ziehen, das Spurenelement werde aufgrund ladungsbedingter Adsorption vom Niederschlag festgehalten. Es wäre nämlich denkbar, daß bei Halogenidüberschuß die Spurenverbindung neben Silberhalogenid zwar ausfällt, sich aber bei nachträglicher Zugabe von überschüssigem Silber wieder auflöst, weil die Silberverbindung schwerer löslich ist. Dies gilt z.B. schon für Tl(I) und Bi(III) bei wenig erhöhter Spurenkonzentration bei der AgCl-Fällung.

Eine Entscheidung über den Sorptionsmechanismus läßt sich in solchen Fällen jedoch häufig mit Hilfe der Versuchsreihe IV dieser Arbeit treffen: Bietet man einem AgCl-Niederschlag konstanter Menge und Beschaffenheit steigende Zusätze eines der in Frage kommenden Spurenelemente an und beobachtet den Sorptionsverlauf in Abhängigkeit von der vorgegebenen Spurenkonzentration, so erhält man einen vom üblichen Aussehen der LANGMUIR-Isotherme abweichenden Kurvenverlauf (siehe Abb. 9 und Abb. 14). Bei niedrigem und bei hohem Spurenangebot erhält man unter 45° ansteigende Geraden, entsprechend vollständiger Sorption. Im mittleren Teil flacht die Kurve zunächst ab, steigt aber anschließend steiler als unter 45° wieder an.

Deuten läßt sich dieser Verlauf, wenn man davon ausgeht, daß bei hoher Spurenkonzentration TlCl bzw. BiOCl tatsächlich ausfallen. Der in einem engen Konzentrationsbereich verlaufende sehr steile Ast der Sorptionskurve kann durch eine vorangehende Übersättigung der Lösung an TlCl bzw. BiOCl erklärt werden, die in diesem Gebiet aufgehoben wird. Daraus folgt jedoch, daß die auch bei sehr geringer Spurenkonzentration zu beobachtende vollständige Sorption dieser Elemente nicht dadurch hervorgerufen sein kann, daß das Löslichkeitsprodukt von TlCl bzw. BiOCl schon hier überschritten ist. Vielmehr muß man annehmen, daß zunächst eine ladungsbedingte Adsorption erfolgt, die bis zur Absättigung des Niederschlages geht (waagerechter Verlauf der Sorptionskurve) und die erst dann von der Ausfällung der Spurenverbindung überlagert wird. Der entscheidende mittlere Teil der Sorptions-Kurve wird nur dann beobachtet, wenn zwischen Sättigung der Oberfläche und Ausfällung der Spurenverbindung ein genügend großer Konzentrationsbereich liegt. Ist dies nicht der Fall, so müssen die beiden geradlinigen Kurvenäste stetig ineinander übergehen, und man kann eine eventuelle

Adsorption bei niedriger Spurenkonzentration hierdurch nicht mehr beweisen. Tatsächlich ist aber in einer Reihe so gelagerter Fälle eine Adsorption durch Versuche mit Radioisotopen unterhalb des Löslichkeitsproduktes sichergestellt worden. Nach unserer Ansicht ist daher immer dann, wenn ein Spurenelement in reversibler Reaktion von einem geladenen Niederschlag mitgerissen wird, ohne Rücksicht auf das Löslichkeitsprodukt, mit Adsorption zu rechnen. Das bedeutet, daß das Spuren-Kation erst dann in Konkurrenz zur Adsorption ausfällt, wenn die Gleichgewichtskonzentration genügend groß ist.

Die Acidität der Probelösung hat nach unseren Versuchen keinen merklichen Einfluß auf die ladungsbedingte Adsorption von Spurenelementen. Im Gegensatz zu FAJANS (9) haben wir eine Abnahme des Sorptionsgrades von Pb(II) bei der AgCl-Fällung auf Säurezusatz nicht beobachtet, selbst nicht bei Fällung aus 7 M salpetersaurer Lösung. Entsprechende Versuche mit Tl(I) und Tl(III) lieferten das gleiche Ergebnis. Bei Wismut wurde darüber hinaus gezeigt, daß die Säurekonzentration auch ohne Einfluß auf die Größe der Adsorptionskapazität von AgCl und AgBr ist. Die Annahme von FAJANS, H^+ -Ionen würden ihrerseits von der negativ aufgeladenen Niederschlagsoberfläche adsorbiert und blockierten so die Bindung der Spurenelemente, erscheint deshalb nicht hinreichend begründet und ist erst recht nicht anhand seiner Fällungsregel zu verstehen. Möglicherweise spielt die besondere Beschaffenheit der von FAJANS verwendeten Silberhalogenide eine Rolle für die von ihm gemessene Abnahme des Sorptionsgrades von Blei. Eventuell hat auch die von den Autoren gefundene stärkere Adsorption des Bleis in fast neutraler Lösung seine Ursache darin, daß Blei hier teilweise als kolloidales Hydroxid vorliegt.

Konnte eine Abnahme des Sorptionsgrades mit steigender Acidität für Blei, Wismut u.a. an AgCl nicht festgestellt werden, so findet man bei entsprechenden Versuchen mit Cadmium sogar eine starke Zunahme der Sorption mit wachsender Säurekonzentration sowohl bei der AgCl - wie bei der AgBr -Fällung (siehe Abb. 101 und Abb. 102). Dadurch wird der Widerspruch zu den FAJANS'schen Ansichten über den Säureeinfluß noch verstärkt. Interessant ist weiterhin die beobachtete Erhöhung des Sorptionsgrades bei Fällung aus gesättigter LiNO_3 -Lösung.

Erklären ließe sich der starke Einfluß von HNO_3 und LiNO_3 damit, daß durch die hohe Konzentration an Fremdionen die Hydrathülle der Cd^{2+} -Ionen teilweise abgebaut wird und diese daher leichter vom Niederschlag gebunden werden können. (Nach FAJANS werden die Ionen unter Verlust eines Teils ihrer Hydrathülle adsorbiert.) Mit dieser Ansicht ließe sich auch der besonders starke Einfluß von Fremdionen gerade auf die Sorption des Cadmiums verstehen: Da Cd(II) von allen von uns untersuchten Elementen von AgCl am schwächsten gebunden wird, hat ein vorheriger Abbau der Hydrathülle und damit eine Begünstigung der Adsorption einen vergleichsweise größeren Einfluß als bei Pb(II) , das nach unseren Versuchen viel stärker gebunden wird und bei dem infolgedessen die Dehydratisierungsreaktion eine wohl unbedeutendere Rolle spielt.

Die, gemessen an anderen Spurenelementen, geringere Bindefestigkeit von Cd(II) ist auch eine der Ursachen für sein ungewöhnliches Verhalten gegenüber den verschiedenen Silberhalogeniden: Während üblicherweise ein von AgCl über AgBr nach AgI hin zunehmender Sorptionsgrad festzustellen ist, beobachtet man bei Cd(II) einen gegenteiligen Verlauf (Abb. 112): Wird bei Halogenidüberschuß von AgCl

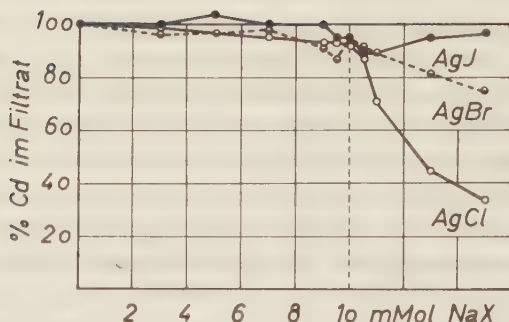


Abb. 112
Sorption von Cd(II)
an AgCl, AgBr und
AgJ (Versuchs-
reihe I)

noch der überwiegende Teil des Cadmiums adsorbiert, so ist der Sorptionsgrad bei AgBr schon beträchtlich geringer, bei AgJ kaum noch meßbar. Wie man aus dem Verlauf der Sorptionskurve bei der AgCl-Fällung ansehen kann, wird Cadmium erst bei relativ hoher Chloridkonzentration zum überwiegenden Teil adsorbiert. Man kann annehmen, daß auch bei der AgBr- und AgJ-Fällung ein ähnlicher Verlauf der Cadmium-Sorption gefunden würde, wenn nicht in Konkurrenz zur Adsorption des Cd^{2+} -Ions die beim Cadmium bekannte Bildung nicht adsorbierbarer undissoziierter Cadmiumhalogenid-Moleküle bzw. anionischer Halogeno-Komplexe stände. Diese Tendenz zur Bildung nicht adsorbierbarer Spezies ist bei Cadmium vom Chlorid zum Jodid offenbar stärker ausgeprägt als die Zunahme der Bindefestigkeit von AgCl zu AgJ hin.

Noch deutlicher als bei Cadmium kann man den Einfluß der Halogeno-Komplexbildung auf den Sorptionsgrad von zweiwertigem Quecksilber beobachten, obwohl Hg(II) nach unseren Versuchen wesentlich fester als Cd(II) gebunden wird. Man findet es bei geringem Halogenidüberschuß zunächst in allen Fällen nahezu vollständig am Niederschlag (siehe Abb. 103). In chloridhaltiger Lösung auch höherer Konzen-

tration bleibt Hg(II) noch an AgCl gebunden, obwohl die Bildung von undissoziiertem HgCl_2 bzw. anionischer Chloro-Komplexe weit stärker ist als beim Cadmium. Erst mit Bromid und Jodid überwiegt die Komplexbildung in Konkurrenz zur Adsorption, so daß hier bei hinreichendem Halogenid-Überschuß das im Äquivalenzpunkt zunächst adsorbierte Hg(II) fast vollständig wieder in Lösung zu finden ist.

Aus dem Vergleich des Sorptionsverhaltens von Hg(II) und Cd(II) gegenüber den verschiedenen Silberhalogeniden kann man somit erkennen, daß weder allein die Stärke der Bindefestigkeit eines Spurenelements an einem Niederschlag noch das Ausmaß der Komplexbildung allein entscheidet, ob ein Spurenelement adsorbiert wird oder komplex gelöst bleibt. Vielmehr ist der gemessene Sorptionsgrad das Ergebnis einer Gleichgewichtsreaktion, die stark von den Versuchsbedingungen abhängt.

Halogeno-Komplexbildung in Konkurrenz zur Adsorption ist jedoch nicht nur auf Cadmium und Quecksilber beschränkt. Sie wurde weiterhin auch für Palladium bei der Fällung aller Silberhalogenide, für Tl(I) und Tl(III) bei der AgBr -Fällung und für Bi(III) bei der Fällung von AgJ gefunden. Besonders im letzteren Fall konnte gezeigt werden, daß durch Verändern der Versuchsbedingungen der Sorptionsverlauf beträchtlich beeinflußt werden kann. Das geht so weit, daß die Adsorption von Wismut-Spuren bei Fällung von AgJ aus genügend konzentrierter Lösung auf einen sehr engen Bereich in der Nähe des Äquivalenzpunktes eingeschränkt werden kann (siehe Abb.105).

Wie mit überschüssigem Halogenid, so kann man auch mit anderen Komplexbildnern in das Adsorptionsgleichgewicht eingreifen. In dieser Arbeit wurde erstmals gezeigt, daß die

Adsorption aller von AgCl mitgerissenen Spurenelemente durch ÄDTA-Zusatz verhindert werden kann, wenn man aus fast neutraler Lösung mit Chloridüberschuß fällt. Zur Maskierung genügen schon wenig mehr als stöchiometrische Mengen an Chelatbildner. Tl(I) macht eine Ausnahme, sein Sorptionsverhalten wird durch ÄDTA nicht beeinflusst. Fällt man AgCl unter ÄDTA-Zusatz aus schwach saurer Lösung, so beeinflusst der Chelatbildner nur noch die Adsorption von Bi(III) und Pd(II).

Das beobachtete Verhalten der Spurenelemente läßt sich mit Hilfe der bekannten ÄDTA-Komplexbildungskonstanten und ihrer pH-Abhängigkeit verstehen: Das Gleichgewicht zwischen Adsorption und Komplexbildung verschiebt sich zur Seite der Adsorption, da mit steigender Acidität die "scheinbaren Komplex-Konstanten" kleiner werden, gleichzeitig aber, wie gezeigt werden konnte, die Spuren-Adsorption von der Acidität weitgehend unabhängig ist. Der Ag-ÄDTA-Komplex bildet sich trotz 10^4 fachem Silberüberschuß erst, wenn die Spurenelemente bereits vom Chelatbildner gebunden sind. Ursache dafür ist der kleine pK-Wert des Ag-ÄDTA-Komplexes, der, gemessen an denen der Spurenelemente, um etwa 10 Zehnerpotenzen geringer ist. Auch das abweichende Verhalten von einwertigem Thallium hat seine Ursache in dem relativ kleinen pK-Wert, der von dem des Silberkomplexes nur wenig verschieden ist.

Für die Entscheidung, ob ein Spurenelement in Gegenwart von ÄDTA komplexiert oder von AgCl adsorbiert wird, ist auch hier nicht allein die Größe der Komplexbildungskonstanten maßgebend, sondern ebenso die Bindefestigkeit des Spurenelementes an dem Niederschlag. Dies konnte am Beispiel von Pb(II) und Pd(II) gezeigt werden: Trotz nahezu gleicher

pK-Werte der Chelate beider Elemente wird bei Fällung aus saurer Lösung das Blei adsorbiert, Palladium dagegen komplexiert. Daraus folgt, daß Pb(II) fester von AgCl gebunden wird als Pd(II), ein Ergebnis, das wir bereits vorher aus anderen Versuchen abgeleitet haben.

Der Einfluß von Chelatbildnern auf das Sorptionsverhalten von Spurenelementen gegenüber AgCl ist jedoch nicht nur auf Fällung mit überschüssigem Chlorid beschränkt. Fällt man AgCl aus fast neutraler Lösung in Gegenwart von Blei-Spuren und ÄDTA, so findet man einen bei dieser Versuchsanordnung unerwarteten Verlauf der Sorptionskurve (Abb. 109): Blei wird in dem Fällungsbereich vom Niederschlag sorbiert, in dem dieser durch überschüssige Ag^+ -Ionen positiv aufgeladen ist, bei Chloridüberschuß bleibt es, wie schon erwähnt, vollständig in Lösung. Der Sorptionsvorgang ist quantitativ reversibel. Das geänderte Sorptionsverhalten läßt sich dadurch erklären, daß Pb(II) nicht mehr als Kation, sondern als ÄDTA-Komplex-Anion in Lösung vorliegt und als solches vom positiv aufgeladenen Niederschlag sorbiert wird.

Bis auf Tl(I) werden in gleicher Weise die anderen von AgCl üblicherweise als Kationen adsorbierbaren Spurenelemente auch als Komplexanionen vom Niederschlag gebunden. Auffällig ist jedoch, daß weitere Spurenelemente, etwa Cu(II), Ni(II) u.a., die als Kationen von AgCl nicht adsorbiert werden, ebenfalls als ÄDTA-Komplex-Anionen mitgerissen werden. Diese Art der Spurensorption kann jedoch nicht durch den organischen Komplexbildner allein verursacht sein, da bei anderen Elementen (Co, Fe) trotz Bildung stabiler ÄDTA-Komplexe keine Sorption festzustellen ist.

Die bis hierher diskutierten Versuchsergebnisse bei der Fällung der drei Silberhalogenide und des Silberthiocyanats lassen sich gut anhand des Modells der ladungsbedingten Adsorption verstehen. Allerdings reicht diese Vorstellung nicht zur vollständigen Klärung aller an diesen Niederschlägen gefundenen Sorptionerscheinungen aus. So liefert die Theorie keine befriedigende Erklärung für die häufig zu beobachtende Sorption von Spuren-Kationen auch von positiv geladenen Niederschlägen. Besonders ausgeprägt findet man dies bei Silberbromid. Von diesem Niederschlag werden etwa $Tl(III)$, $Bi(III)$, $Pb(II)$ oder $Pd(II)$ zu 20-50% schon vor Erreichen des Äquivalenzpunktes der Fällung von Silber mit Bromid mitgerissen. Dieser Anteil der Spurenelemente bleibt bei Umladung des Niederschlags irreversibel gebunden. Aus Versuchen mit $Cd(II)$ ergibt sich, daß steigende Fremdionen-Konzentration den vor dem Äquivalenzpunkt sorbierten Anteil vergrößert. Allerdings findet man diese Art der Sorption nur dann, wenn das Spurenelement schon bei der Fällung des Silbers zugegen ist; setzt man unter sonst gleichen Bedingungen das Spurenelement einem vorgefertigten Niederschlag zu, so beobachtet man vor Erreichen des Äquivalenzpunktes keine Sorption. Durch Fällung bei erhöhter Temperatur (13) sowie durch längere Schütteldauer nimmt der Anteil ebenfalls ab.

Zur Erklärung dieses Effektes könnte man diskutieren, daß ein Spurenelement nicht allein adsorbiert, sondern auch in das Silberhalogenid-Gitter eingebaut werde, also Mischkristalle bilde. Für diesen Fall sollte man aber erwarten, daß das von DOERNER und HOSKINS entwickelte logarithmische Verteilungsgesetz befolgt wird (15). Tatsächlich zeigen aber entsprechende Rechnungen, daß der logarithmische Verteilungskoeffizient nicht wie gefordert konstant ist, son-

dern meist zunächst größer und in der Nähe des Äquivalenzpunktes wieder kleiner wird. Die Gesetzmäßigkeit ist also nicht erfüllt.

Gegen die Annahme eines Gittereinbaues spricht auch die Beobachtung, daß aus der Vielzahl der untersuchten Spuren immer nur solche Elemente von positiv geladenen Silberhalogeniden mitgerissen werden, die bei der anschließenden Umladung des Niederschlages in scharfer Reaktion auch adsorbiert werden. Nach unserer Ansicht liegt die Ursache für die Sorption von Spuren-Kationen an positiv geladenen Silberhalogeniden in den von uns gewählten Versuchsbedingungen begründet: Bei Zugabe des Fällungsmittels in einem Guß entstehen starke örtliche Konzentrationsunterschiede und somit auch kurzfristig negativ geladene Silberhalogenid-Partikel, die zur Adsorption der Spurenelemente fähig sind. Wegen des weiteren schnellen Wachstums der Partikel können die adsorbierten Spuren okkludiert werden, ohne daß echte Mischkristalle gebildet werden. Diese Annahme erklärt jedoch noch nicht die an positiv geladenem AgBr durchweg stärker ausgeprägte Sorption im Vergleich zu AgCl, AgJ und AgSCN. Sie erklärt ferner nicht, warum nur einige, nicht alle adsorbierbaren Spurenelemente schon vor dem Äquivalenzpunkt mitgerissen werden.

Auf einen ähnlichen Ungleichgewichtszustand führen wir auch die seltsame Spitze im Verlauf der Sorptionskurve von Pb(II) an AgBr zurück (Abb. 21 - 24), den man andeutungsweise auch bei anderen Spurenelementen und Niederschlägen findet.

Bemerkenswert ist die Stellung der von den Silberhalogeniden adsorbierten Spurenelemente im Periodensystem. Bis auf Pd und Cd, die neben Silber in der 5. Periode stehen, findet man Au, Hg, Tl, Pb und Bi nebeneinander in der 6. Periode.

Besonders auffällig bei dieser Auswahl ist, daß alle diese Elemente, sieht man einmal von Tl(I) ab,*) nicht nur gut adsorbiert, sondern auch schon unter stöchiometrischen Bedingungen als Halogeno-Verbindungen, besonders als Jodo-Komplexe, von Äthern, Estern und Ketonen sehr gut extrahiert werden. Als weiteres als Jodid extrahierbares Element fehlt in der Reihe der adsorbierbaren Ionen nur das In(III), das allerdings schon weniger gut als die oben genannten Elemente extrahiert wird (51). Wir haben in diesem Zusammenhang das Sorptionsverhalten von Indium genau geprüft, konnten aber eine meßbare Sorption weder an AgCl, noch an AgBr und AgJ feststellen. Auch bei AgCl-Fällung aus 7 M HNO₃ oder gesättigter LiNO₃-Lösung wurde keine Adsorption gemessen. Die Fällung neben hoher Fremdionen-Konzentration wurde mit einbezogen, weil bei Cadmium unter entsprechenden Bedingungen eine erhebliche Zunahme der Adsorption zu beobachten ist.

Die Parallele zwischen Adsorption und Extraktion gilt sinngemäß auch für die von Silberthiocyanat mitgerissenen Elemente. Zwar sind diese weiter über das Periodensystem verstreut, doch werden viele der als Thiocyanato-Verbindungen gut extrahierbaren Spuren auch relativ gut adsorbiert. Eine Ausnahme machen lediglich Ni(II) und Tl(I), die adsorbiert, aber schlecht extrahiert werden. Andererseits sollte man erwarten, daß die als Thiocyanate gut extrahierbaren Ionen Zn(II), Ga(III) und U(VI) in gleicher Weise von AgSCN mitgerissen werden. Aber auch hier ergab eine Überprüfung des Sorptionsverhaltens ein negatives Ergebnis. Möglicherweise ist die Adsorption dieser Elemente so schwach, daß sie bei schon geringer Thiocyanat-Konzentration nicht mehr in Konkurrenz zur Bildung wenig dissoziierter Moleküle oder anionischer Komplexe treten kann. Entsprechendes kann man für Indium und die Silberhalogenide diskutieren.

*) siehe Seite 141

Die weitgehende Übereinstimmung zwischen starker Adsorption und guter Extraktion kann wohl nicht als zufällig angesehen werden und geht wahrscheinlich auf gleiche Ursachen zurück. Leider kann man bis heute weder bei der Extraktion, noch bei der Adsorption einen gemessenen Wert für den Verteilungskoeffizienten auch theoretisch anhand bekannter Atom-, Ionen- oder Moleküleigenschaften bestimmen. Offensichtlich bestimmen mehrere Molekül- bzw. Ioneneigenschaften gleichzeitig das jeweilige Adsorptions- bzw. Extraktionsverhalten eines Elements.

Betrachtet man unter diesem Gesichtspunkt die von FAJANS, HAHN und PANETH aufgestellten Regeln für die Auswahl der von geladenen Niederschlägen adsorbierten Spurenelemente, so wundert es nicht, daß das dort genannte Kriterium (Schwerlöslichkeit der Spurenverbindung) nicht hinreichend ist. Anhand dieser Regel ist z.B. nicht zu erklären, warum etwa $Tl(III)$ oder $Cd(II)$ von $AgCl$ und $AgBr$ adsorbiert werden, obgleich weder $TlCl_3$ bzw. $TlBr_3$ noch $CdCl_2$ bzw. $CdBr_2$ schwerlösliche Verbindungen sind. Läßt man in diesen Fällen als weitere Ursache für die Sorption auch eine geringe Dissoziation der Spurenverbindung gelten - ein Argument, das HAHN in einer späteren Arbeit beiläufig als Ergänzung seiner Adsorptionsregel aufführt (14) - so müßte man mit der gleichen Begründung auch eine Adsorption von Indium erwarten. Noch ungünstiger für die Gültigkeit des HAHN'schen Adsorptionssatzes liegen die Verhältnisse bei der $AgSCN$ -Fällung: Die Mehrzahl der von $AgSCN$ adsorbierten Spurenelemente bildet gut lösliche Thiocyanate. Wollte man auch hier die geringe Dissoziation der verschiedenen Thiocyanate als Ursache für die Adsorption gelten lassen, so müßte man auch eine Adsorption z.B. von $Zn(II)$ an $AgSCN$ erwarten. Man kann in diesem Zusammenhang wohl sagen,

daß die Begriffe "Schwerlöslichkeit" und "geringe Dissoziation" so wenig definiert sind, daß mit Hilfe der Adsorptionsregel eine sichere Vorhersage des Sorptionsverhaltens eines Elementes nicht möglich ist. Da in der HAHN'schen Regel außerdem keine Aussage über den Sorptionsgrad gemacht wird, ist es für die analytische Anwendung der Matrixfällung zur Spurenanreicherung in jedem Falle unumgänglich, das Sorptionsverhalten aller interessierender Spurenelemente experimentell zu bestimmen.

Die an AgSCN beobachteten Sorptionserscheinungen können jedoch nicht in allen Fällen durch ladungsbedingte Adsorption erklärt werden. So beobachtet man bei Hg(II) und Pd(II) einen vom üblichen grundsätzlich abweichenden Sorptionsverlauf. Hg(II) wird über den gesamten Fällungsbereich stetig zunehmend mitgerissen und befindet sich am Äquivalenzpunkt vollständig am Niederschlag (siehe Abb. 70), Pd(II) sogar schon zu Beginn der Fällung (siehe Abb. 68). Während Hg(II) bei Thiocyanatüberschuß teilweise wieder komplex in Lösung geht, bleibt Pd(II) vollständig am Niederschlag. In beiden Fällen ist die Sorption nicht reversibel, so daß Adsorption als Erklärung ausscheidet.

Die Sorption, besonders von Hg(II), gehorcht jedoch, wie sich zeigen läßt, gut dem von DOERNER und HOSKINS aufgefundenen logarithmischen Verteilungsgesetz, wobei man allerdings wegen der Komplexbildung des Quecksilbers nur die Meßwerte vor dem Äquivalenzpunkt zugrunde legen darf. Abb. 115 zeigt als gepunktete Linie den Verlauf einer berechneten Sorptionskurve für einen vorgegebenen logarithmischen Verteilungskoeffizienten $\lambda = 0,78$ und außerdem die experimentell ermittelten Meßwerte. Wie man sieht, ist das logarithmische Verteilungsgesetz für diesen Fall gut

erfüllt. Allein aus dieser Tatsache darf man aber noch nicht ableiten, daß das Spurenelement Mischkristalle mit dem Niederschlag bildet. Dies läßt sich am Beispiel der Sorption von Nickel an AgSCN zeigen, die ebenfalls gut dem logarithmischen Verteilungsgesetz folgt. In Abb. 113 sind die mit $\lambda = 0,22$ berechnete Sorptionskurve sowie die gemessenen Einzelwerte für Ni(II) eingezeichnet. Die gute Übereinstimmung zwischen gemessener und berechneter Sorptionskurve ist umso bemerkenswerter, als aus anderen Versuchen gefol-

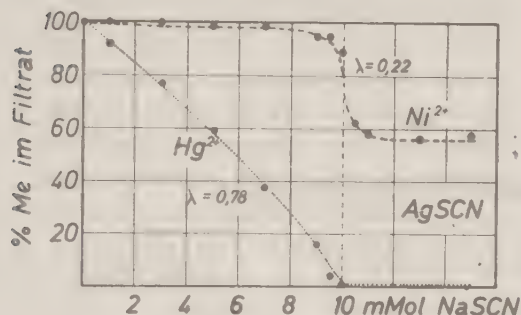


Abb. 113
Sorption von Hg(II) und Ni(II) an AgSCN, gemessene und berechnete Sorptionskurven

gert werden kann, daß Ni(II) nicht ins Gitter eingebaut, sondern adsorptiv an AgSCN gebunden ist. Dies ist keine Ausnahme, da auch andere von AgSCN adsorbierte Ionen (Co, Th, Cd) in ihrem Sorptionsverlauf dem DOERNER-HOSKINS-Gesetz folgen, wenngleich die Übereinstimmung nicht immer so gut ist wie beim Nickel. Allein die Tatsache, daß formal das logarithmische Verteilungsgesetz erfüllt ist, rechtfertigt also noch keine sichere Aussage über den Sorptionsmechanismus.

Bei der Deutung der Sorptionsvorgänge an AgCN , AgBrO_3 und AgJO_3 stößt man im Rahmen der in dieser Arbeit angewandten Methoden auf Schwierigkeiten. Im Gegensatz zu den Silberhalogeniden und zu Silberthiocyanat konnte mit Hilfe von Flotationsversuchen sowohl mit normalen, als auch mit Invertseifen unter unseren allgemeinen Versuchsbedingungen keine Aufladung der Niederschlagspartikel durch den jeweils im Überschuß vorhandenen Reaktionspartner nachgewiesen werden. Lediglich bei der AgCN -Fällung, und auch dort nur in neutraler Lösung, wurde eine Aufladung sowohl durch Ag^+ wie CN^- beobachtet.

Tab. 1

Ergebnisse der Flotationsversuche

Niederschlag	normale Seife				Inverseife			
	neutral		sauer		neutral		sauer	
	Ag^+	X^-	Ag^+	X^-	Ag^+	X^-	Ag^+	X^-
AgCl	f	nf	f	nf	nf	f	nf	f
AgBr	f	nf	f	nf	nf	f	nf	f
AgJ	f	nf	f	nf	nf	f	nf	f
AgSCN	f	nf	f	nf	nf	f	nf	f
AgCN	f	nf	nf	nf	nf	f	nf	nf
AgBrO_3	nf	nf	nf	nf	nf	nf	nf	nf
AgJO_3	nf	nf	nf	nf	nf	nf	nf	nf

Ag^+ = Fällung mit Silberüberschuß

X^- = Fällung mit Anionenüberschuß

nf = Niederschlag wird nicht flotiert

f = Niederschlag wird flotiert

Wenn auch von FAJANS eine positive Aufladung von AgJO_3 bei Fällung mit Silberüberschuß mit Hilfe des "Endosmometers" (9) nachgewiesen wurde, so läßt sich aus unseren Flotationsversuchen unter vergleichbaren Bedingungen doch der Schluß ziehen, daß die Aufladung von AgJO_3 wesentlich geringer ist als die aller Silberhalogenide. Entsprechend weniger ist demnach mit ladungsbedingter Adsorption an AgJO_3 zu rechnen.

In Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Flotationsversuche findet man, daß Sorptionsvorgänge an den Niederschlägen AgCN , AgBrO_3 und AgJO_3 nicht in nennenswertem Umfang reversibel sind. Außerdem wurde in keinem Fall eine Absättigung der Niederschlags-Oberfläche mit einem Spurenelement beobachtet. Bemerkenswert beim Vergleich der oben genannten Niederschläge untereinander ist ferner, daß von AgCN und AgBrO_3 nur sehr wenige, von AgJO_3 dagegen fast alle der in dieser Arbeit untersuchten Elemente mitgerissen werden.

Besonders ungewöhnlich ist der Sorptionsverlauf von Pd(II) an AgCN , der, etwas schwächer ausgeprägt, auch an AgSCN gefunden wird. Bei der Fällung von Silber mit Cyanid wird dieses Element schon von den ersten ausfallenden AgCN -Partikeln quantitativ mitgerissen. Selbst wenige Nanogramm Pd(II) findet man vollständig am Niederschlag, wie wir haben feststellen können (12). Zwar ist aus der Literatur bekannt, daß Pd(CN)_2 schwerlöslich ist, es fehlen jedoch bisher dazu Zahlenangaben. wollte man die vollständige Sorption von Palladiumspuren allein als Folge der Schwerlöslichkeit, also als Okklusion von Pd(CN)_2 ansehen, so müßte man das Löslichkeitsprodukt, wie im experimentellen Teil abgeleitet wurde, kleiner als 10^{-37} ansehen, ein Wert, der, verglichen mit denen anderer Cyanide, nur wenig wahr-

scheinlich ist. Wollte man die Sorption als Mitfällung, also als Gittereinbau, ansehen, so müßte man einen logarithmischen Verteilungskoeffizienten > 100 annehmen, um den Sorptionsverlauf zu beschreiben. So hohe λ -Werte sind unseres Wissens in der Literatur nicht bekannt. Zu diskutieren wäre aber, ob nicht auch geringste Palladiumspuren von den Restvalenzen des Cyanids am AgCN sorbiert werden, ohne daß das Löslichkeitsprodukt von $\text{Pd}(\text{CN})_2$ erreicht wird und ohne daß sich echte Mischkristalle bilden. Nach dieser Vorstellung konkurrieren also Pd^{2+} und Ag^+ um die aktiven Stellen des Niederschlages, wobei offensichtlich das Palladium fester als Silber gebunden wird. So ließe sich auch verstehen, warum $\text{Pd}(\text{II})$ selbst in Gegenwart eines sehr großen Silberüberschusses vom Niederschlag gebunden wird.

Die übrigen an AgCN ablaufenden Sorptionsreaktionen lassen sich nicht so einfach deuten. So wird möglicherweise $\text{Cu}(\text{II})$ durch Cyanid maskiert und $\text{Co}(\text{II})$ in den "robusten" Komplex $\text{Co}(\text{CN})_6^{2-}$ überführt. Bei hydrolyseempfindlichen Ionen muß wegen des alkalischen Fällungsmittels auch mit Okklusion der Hydroxide gerechnet werden.

Ähnlich große Schwierigkeiten ergeben sich bei der Deutung der Sorptionsvorgänge an AgJO_3 . Ladungsbedingte Adsorption scheidet nach den Flotationsversuchen mit diesem Niederschlag und anderen Versuchsergebnissen aus. Da nicht alle Schwermetall-Jodate leicht löslich sind - Zahlenangaben fehlen häufig -, kann nicht ausgeschlossen werden, daß in einigen Fällen das Löslichkeitsprodukt überschritten und das ausfallende Jodat von AgJO_3 okkludiert wird. Wegen der im Spurenbereich nie auszuschließenden Übersättigung von Lösungen liefert eine experimentelle Überprüfung

oft keine sichere Aussage. Mechanische Okklusion durch AgJO_3 kann jedoch nicht die Sorption der Mehrzahl der in dieser Arbeit untersuchten Spurenelemente befriedigend erklären. Das gleiche gilt für Mischkristallbildung, wenn man sie als alleinige Ursache für die Sorption so vieler verschiedener Spurenelemente ansehen wollte. Für den Fall der Mischkristallbildung sollte man, wie bereits mehrfach erwähnt, erwarten, daß das logarithmische Verteilungsgesetz erfüllt ist. Zur Veranschaulichung dieser Gesetzmäßigkeit haben wir den theoretischen Verlauf von Sorptionskurven für verschiedene λ -Werte unter Berücksichtigung des Löslichkeitsproduktes von AgJO_3 in Abb. 114 dargestellt. Die Sorption vieler Spurenelemente an Silber-

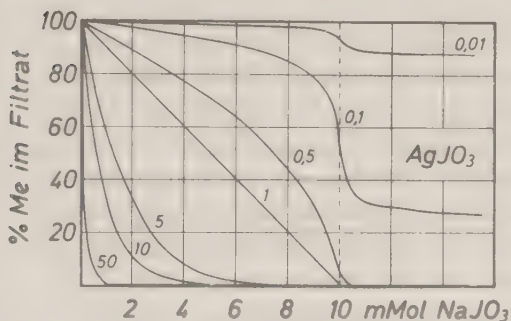
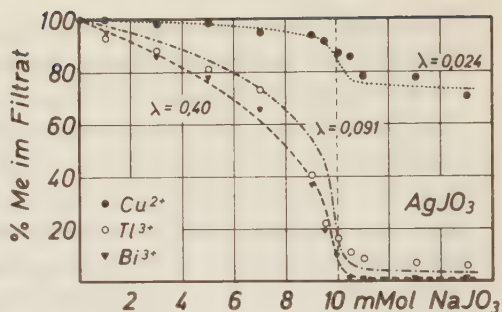


Abb. 114
Theoretischer Verlauf von Sorptionskurven an AgJO_3 für vorgegebene logarithmische Verteilungskoeffizienten

jodat zeigt jedoch eine nur wenig befriedigende Übereinstimmung zwischen gemessener und gerechneter Kurve. Noch am besten erfüllt ist das Verteilungsgesetz für Cu(II) , Tl(III) und Bi(III) (Abb. 115). Letztlich erlauben die in dieser Arbeit zur Verfügung stehenden Methoden jedoch keine sichere Aussage über die an AgJO_3 tatsächlich ablaufenden Sorptionsvorgänge.

Abb. 115
Sorption von Cu(II) ,
 Tl(III) und Bi(III)
an AgJO_3 , gemessene
und berechnete Sorp-
tionskurven



Aus den hier mitgeteilten systematischen Untersuchungen lassen sich zahlreiche interessante Aspekte für die Spurenanalyse entnehmen.

Zunächst ergibt sich für die Reinheitskontrolle von Silber und Silberpräparaten eine sehr einfache und störungsfreie Spurenanreicherung durch Fällung der Silbermatrix mittels Halogenwasserstoffsäuren, da eine Reihe von Elementen, z.B. Zn, Ni, Co, Mn, Fe, Cr, Cu u.a. von den Silberhalogeniden nicht mitgerissen wird. Darüber hinaus kann auch ein Teil der von den Silberhalogeniden als Kationen adsorbierten Spurenelemente nach der gleichen Methode angereichert werden, wenn diese durch hinreichende Halogenid-Konzentration in nicht adsorbierbare Halogeno-Komplexe überführt werden. Besonders für Bi(III) , Hg(II) , Pb(II) und Cd(II) kann dies bei der AgJ -Fällung erreicht werden.

Die Untersuchungen über die Sorption an Silberjodid zeigen einen interessanten Weg zur Bestimmung von Hg-Spuren in stark jodidhaltiger Lösung, ein Problem, das sich bei unseren Verteilungsversuchen häufig gestellt hat und bisher nicht befriedigend gelöst war: Da Hg(II) von Silberjodid in Gegenwart von Ag^+ nicht adsorbiert wird, kann störendes

Jodid mit überschüssigem Silber ausgefällt werden. Der Silberüberschuß kann anschließend mit Thiocyanat maskiert werden und stört die photometrische Bestimmung des Quecksilbers z.B. mit Dithizon nicht mehr.

Eine weitere Möglichkeit zur gleichzeitigen Anreicherung einer Vielzahl metallischer Verunreinigungen ergibt sich aus der beobachteten Maskierung der Spurenelemente mit ÄDTA, wenn Silber aus neutraler Lösung in Gegenwart des Chelatbildners als AgCl gefällt wird. Die Selektivität dieser Anreicherungsoperation läßt sich durch Variation des pH-Wertes ändern. Speziell für Spuren Quecksilber und Palladium erhält man hier erstmals einen Weg für eine saubere Abtrennung großer Silbermengen.

Schließlich kann man die Adsorption von Spurenelementen an den Silberhalogeniden auch dadurch verringern, daß man die aktive Oberfläche durch ein stark adsorbierbares Ion im Überschuß blockiert.

Eine leichte und saubere Silberabtrennung von nahezu allen metallischen Verunreinigungen sollte sich auch durch AgBrO_3 -Fällung erreichen lassen, da nach den vorliegenden Untersuchungen lediglich Blei in merklichem Umfang mitgerissen wird.

Aus diesen zunächst analytischen Aspekten ergeben sich auch Möglichkeiten zur präparativen Darstellung hochreiner Silberverbindungen, die u.a. als Ausgangsmaterial für Silberpulver dienen können. Silberpulver hoher Reinheit ist wegen seiner guten Leitfähigkeit, seines linienarmen Emissionsspektrums und der geringen Zahl seiner Isotope ein gesuchtes Material zur Herstellung von Präßelektroden in der Atom- und Massenspektroskopie.

Kann man große Mengen Silber unter geeigneten Bedingungen über eine selektive Matrixfällung abtrennen, so lassen sich auch einige der untersuchten Silberverbindungen gut als selektive Spurenfänger einsetzen. Als Beispiel dafür haben wir eine Methode ausgearbeitet und publiziert (52), mit der durch nahezu spezifische Sorption an Silbercyanid eine Anreicherung von Palladium aus fast beliebigem Probematerial ermöglicht wird. Dabei ergeben sich Trennfaktoren um 10^7 und (bei spektrochemischer Bestimmung des Palladiums) Nachweisgrenzen bis $9 \cdot 10^{-8}\%$ Pd.

Aber auch von Silberjodid als Spurenfänger kann man erwarten, daß es bei Fällung unter geeigneten Bedingungen eine Anreicherung von Tl, Pb, Bi, Hg, Pd und Cu aus sehr verschiedenen Probematerialien ermöglicht. Quecksilber-Spuren können auch durch Mitfällung an AgSCN angereichert werden. Wahrscheinlich wird man auch AgJO_3 als Spurenfänger einsetzen können, um aus technischen Proben von Mn, Ni, Co und Zn eine Vielzahl von Spurenelementen in einem Schritt anzureichern.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die in der analytischen Chemie häufig vertretene Auffassung, Matrixfällungen seien in der Spurenanalyse grundsätzlich ungeeignet, in dieser Schärfe nicht berechtigt ist. Zumindest für die Ausfällung großer Mengen Silber konnte gezeigt werden, daß unter bestimmten Bedingungen eine selektive Matrixfällung möglich ist. Die Warnung vor Matrixfällungen bleibt aber insoweit bestehen, als man vor ihrer Anwendung das Sorptionsverhalten der interessierenden Spurenelemente in jedem Fall überprüfen muß.

7. Zusammenfassung

- 1) Im Hinblick auf eine analytische Anwendung von Matrixfällungen zur Spurenanreicherung wurde das Sorptionsverhalten zahlreicher Elemente gegenüber den Silberniederschlägen AgCl , AgBr , AgI , AgSCN , AgCN , AgBrO_3 und AgJO_3 untersucht. Im einzelnen wurde geprüft:
 - a) Ob und in welchem Umfang Spurenelemente bei der Fällung der Silberniederschläge mitgerissen werden,
 - b) in welchem Ausmaß ein sorbiertes Ion wieder desorbiert werden kann,
 - c) welche Spurenmenge maximal von einem Niederschlag konstanter Menge und Beschaffenheit sorbiert wird.
- 2) Anzahl, Auswahl und mitgerissener Anteil von Spurenelementen sind auch unter vergleichbaren Fällungsbedingungen bei den eingesetzten Niederschlägen mehr oder weniger unterschiedlich.

Untersuchte Spurenelemente:

Hg(II) , Cd(II) , Pd(II) , Pb(II) , Cu(II) , Ni(II) , Co(II) , Mn(II) , Zn(II) , Fe(III) , Cr(III) , Sb(III) , Bi(III) , Ga(III) , In(III) , Tl(I) , Tl(III) , La(III) , Ce(III) , Ce(IV) , Sn(IV) , Th(IV) , U(VI) und Re(VII) .

Au(III) konnte nur bei der AgCl - und AgBr -Fällung untersucht werden.

Von den einzelnen Niederschlägen werden folgende Ionen mitgerissen (Sorptionsgrad $> 10\%$):

<u>AgCl</u>	Hg(II) , Pd(II) , Cd(II) , Pb(II) , Tl(I) , Tl(III) , Bi(III) und Au(III) .
---------------------------------	---

AgBr Hg(II), Pd(II), Cd(II), Pb(II), Tl(I), Tl(III), Bi(III) und Au(III).

AgJ Hg(II), Pd(II), Cd(II), Pb(II), Cu(II), Tl(I), Tl(III), Bi(III) und Th(IV).

AgSCN Hg(II), Pd(II), Cd(II), Pb(II), Cu(II), Co(II), Ni(II), In(III), Tl(I), Tl(III), Bi(III), Fe(III) und Th(IV).

AgCN Pd(II), Cu(II), Co(II), Cr(III), Ga(III), In(III), Tl(III) und Sn(IV).

AgBrO₃ Pb(II), Hg(II) und Bi(III).

AgJO₃ Hg(II), Pd(II), Cd(II), Pb(II), Cu(II), Fe(III), Cr(III), Rh(III), Ga(III), In(III), Tl(I), Tl(III), Bi(III), La(III), Ce(III), Ce(IV), Sn(IV), Th(IV), U(VI) und Re(VII).

5) Bei den Silberhalogeniden und bei Silberthiocyanat ist die Oberfläche der Niederschläge je nach überschüssigem Reaktionspartner positiv oder negativ geladen. Dies wurde durch Flotationsversuche auch für unsere Fällungsbedingungen bestätigt. Im Gegensatz dazu wurde bei Silbercyanid, Silberbromat und Silberjodat eine Oberflächenladung nicht gefunden.

4) Aufgrund der Oberflächenladung werden Spurenelemente von den Silberhalogeniden und von Silberthiocyanat in der Regel adsorptiv gebunden, Kationen von negativ geladenen, Anionen von positiv geladenen Niederschlägen. Der Sorptionsvorgang ist bei Ladungsumkehr im allgemeinen weitgehend reversibel.

Der Mechanismus für die Sorption von Spurenelementen an AgCN, AgBrO₃ und AgJO₃ konnte nicht restlos geklärt werden. Wegen des Fehlens einer meßbaren Oberflächenladung scheidet Adsorption im Sinne von HAHN als Ursache für die

Spurensorption an diesen Niederschlägen aus. Das logarithmische Verteilungsgesetz nach DOERNER und HOSKINS (Mischkristallbildung) ist in nur wenigen Fällen befriedigend erfüllt.

- 5) Die Auswahl der von den untersuchten Niederschlägen mitgerissenen Spurenelemente kann mit Hilfe der bekannten Fällungsregeln von FAJANS und HAHN allein nicht erklärt werden.
- 6) Die Acidität hat im allgemeinen keinen Einfluß auf den Grad der Adsorption. Lediglich bei Cd(II) wurde durch Erhöhung der Säurekonzentration bzw. durch Fremdionen-Zusatz die an sich schwache Adsorption verstärkt.
- 7) Die durch ladungsbedingte Adsorption von AgCl mitgerissenen Spurenelemente sind unterschiedlich fest gebunden. Durch Verdrängungsreaktionen wurde folgende Reihe abnehmender Bindefestigkeit ermittelt:
$$\text{Tl(I)} > \text{Pb(II)} > [\text{Hg(II)}, \text{Pd(II)}] > \text{Tl(III)} > \text{Bi(III)} > \text{Cd(II)}.$$
- 8) Die Adsorption kann durch Überführung der Spurenkationen in anionische Komplexe genügender Stabilität zurückgedrängt werden. Als Komplexbildner wirkt für eine Reihe von Elementen schon überschüssiges Halogenid. Zur Maskierung von Hg(II), Pd(II), Cd(II) und Bi(III) ist besonders Jodid geeignet.
- 9) Durch Verwendung von Chelatbildnern, z.B. ADTA, kann die Adsorption aller von AgCl mitgerissenen Spurenelemente mit Ausnahme von Tl(I) infolge bevorzugter Komplexbildung verhindert werden. Da sich das Gleichgewicht zwischen Komplexbildung und Adsorption der Spurenelemente mit steigender Acidität zugunsten der Adsorption verschiebt, kann wegen der unterschiedlichen pK-Werte der ADTA-Komplexe durch Einstellen geeigneter pH-Bedingungen eine Selektivierung der Adsorption erreicht werden.

- 10) In Gegenwart von ÄDTA wird eine große Zahl von Spurenelementen als Komplexanionen von positiv geladenem AgCl adsorbiert, wobei neben den sonst als Kationen adsorbierten zusätzlich noch weitere Elemente vom Niederschlag mitgerissen werden.
- 11) Zur Spurenanalyse in Silber und Silberverbindungen können zahlreiche Elemente durch Ausfällen der Silbermatrix mit Halogenid schnell und einfach angereichert werden. Durch Zugabe eines genügenden Halogenid-Überschusses kann auch ein Teil der sonst adsorbierten Elemente komplex in Lösung gehalten und so von Silber getrennt werden. Da durch ÄDTA-Zusatz die Adsorption aller von AgCl mitgerissenen Spurenelemente bis auf Tl(I) verhindert werden kann, gelingt auf diese Weise erstmals eine Abtrennung großer Mengen Silber von Spuren Quecksilber und Palladium.
- 12) Einige der untersuchten Silberniederschläge eignen sich gut als selektive Spurenfänger. So können z.B. mit Hilfe von AgCN Spuren Palladium aus vielen Reinstmetallen bei Matrixüberschüssen bis $1 : 10^9$ angereichert werden. Die Trennfaktoren liegen bei 10^7 ; bei spektrochemischer Bestimmung ergeben sich Nachweisgrenzen um $10^{-7}\%$ Pd. Auch von Silberjodid als Spurenfänger kann man erwarten, daß es bei Fällung unter geeigneten Bedingungen eine gleichzeitige Anreicherung von Tl, Pb, Bi, Hg, Pd und Cu ermöglicht. Entsprechendes gilt für AgSCN und AgJO₃.
- 13) Zur analytischen Auswertung der systematischen Untersuchungen war es erforderlich, Verfahren zur Spurenbestimmung auch neben großen Mengen Silber bzw. Fällungsmittel zu finden. Zum Teil konnten dazu aus der Literatur bekannte Verfahren entsprechend modifiziert werden. Für Gallium und Cadmium wurden neue Analysenmethoden entwickelt.

8. Literaturverzeichnis

- 1) Koch, O.G., "Handbuch der Spurenanalyse"
G.A. Koch-Dedic Springer-Verlag, Berlin, Göttingen,
Heidelberg, New-York, 1964
- 2) Englis, D.T., Anal. chim. Acta (Amsterdam)
B.B. Burnett 13, 574 (1955)
- 3) Luke, C.L. Anal. Chem. 31, 572 (1959)
- 4) Baranova, L.L., J. Anal. Chem. (USSR)
S.M. Solodovnik 19, 588 (1964)
- 5) Gesellschaft "Analyse der Metalle, Betriebs-
Deutscher Metall- analysen", Springer-Verlag,
hütten- und Berg- Berlin, Göttingen, Heidelberg,
leute e.V. New York, 1961
-Chemikerausschuß-
- 6) Merck, E. "Chemisch-Technische Untersuchungs-
methoden für die wichtigsten Nicht-
eisenmetalle", Darmstadt, 1939
- 7) Metzener, W. Ber. dtsch. chem. Ges.
46, 979 (1913)
- 8) Fajans, K., Ber. dtsch. chem. Ges.
P. Beer 46, 3486 (1913)
- 9) Fajans, K., Z. physik. Chem. 158, 97 (1932)
T. Erdey-Grúz
- 10) Hahn, O., Z. physik. Chem. 144, 161 (1929)
L. Imre

- | | | |
|-----|---------------------------------|--|
| 11) | Horovitz, K.,
F. Paneth | Z. physik. Chem. <u>89</u> , 513 (1915) |
| 12) | Paneth, F. | Physik. Z. <u>15</u> , 924 (1914) |
| 13) | Jackwerth, E.,
W. Schmidt | Z. anal. Chem. <u>225</u> , 352 (1967) |
| 14) | Hahn, O. | Z. angew. Chem. <u>43</u> , 871 (1930) |
| 15) | Doerner, H.A.,
W.M. Hoskins | J. Am. chem. Soc. <u>47</u> , 662 (1925) |
| 16) | Lottermoser, A. | J. prakt. Chem. <u>72</u> , 39 (1905) |
| 17) | Lottermoser, A. | J. prakt. Chem. <u>73</u> , 374 (1905) |
| 18) | Fajans, K.,
O. Hassel | Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. <u>29</u> , 495 (1923) |
| 19) | Wicke, E. | Diskussionsbemerkung |
| 20) | Abegg, R.,
W. Maitland | Z. anorg. Chem. <u>49</u> , 344 (1906) |
| 21) | Henning, K. | Dissertation Bochum 1968 |
| 22) | Wollaston, W.H. | Phil. Trans. <u>1805</u> , 324 (1805) |
| 23) | Pribil, R. | Komplexone in der chemischen
Analyse, VEB-Verlag der Wissen-
schaften, Berlin 1961 |
| 24) | Mac Nevin, W.M.,
O.H. Kriege | J. Am. chem. Soc. <u>77</u> , 6149 (1955) |
| 25) | Sedivec, V.,
V. Vasak | Chem. Listy <u>46</u> , 607 (1952) |

- 26) Kuznetsov, V.I. Compt. Rend. Acad. Sci (USSR)
31, 898 (1941)
- 27) Kuznetsov, V.I. J. allg. Chem. (USSR)
14, 914 (1944)
- 28) Glasner, A. Anal. Chem. 27, 2008 (1955)
- 29) Alten, F., Z. anorg. allg. Chem.
H. Weiland, 215, 81 (1933)
E. Hille
- 30) Graffmann, G., Z. anal. Chem.: im Druck
E. Jackwerth,
J. Lohmar,
W. Ufer
- 31) McBryde, W.A.E., Anal. Chem. 20, 1094 (1958)
J.H. Joe
- 32) Hnilickova, M. Collect. czechoslov. chem.
Commun. 29, 1424 (1964)
- 33) Kinnunen, J., Chemist-Analyst 43, 21 (1954)
B. Merikanto,
B. Wennerstrand
- 34) Werding, G. Dissertation Münster 1963
- 35) Rush, R.M., Anal. Chem. 26, 1345 (1954)
J.H. Yoe
- 36) Nydahl, F. Anal. chim. Acta 3, 144 (1949)
- 37) Nielsch, W. Z. anal. Chem. 140, 267 (1953)

- 38) Rodden, C.J. Analytical chemistry of the
Manhattan Project, National
Nuclear Energy Series. New York
McGraw-Hill 1950
- 39) Fraser, J.G. Anal. Chem. 26, 495 (1954)
F.E. Beamish,
A.E. McBryde
- 40) Vasak, V., Chem. Listy 45, 10 (1951)
V. Sedivec
- 41) Geilmann, W., Z. anal. Chem. 128, 489 (1948)
H. Bode
- 42) Ayres, G.H., Anal. Chem. 27, 1742 (1955)
B.L. Tuffly,
J.S. Forrester
- 43) Budesinsky, B. Z. anal. Chem. 207, 247 (1965)
- 44) Gerhold, M., Mikrochem. verein. Mikrochim.
F. Hecht Acta 36/37, 1100 (1950/51)
- 45) Clinch, J., Analyst 82, 800 (1957)
M.J. Guy
- 46) Bode, H. Z. anal. Chem. 143, 182 (1954)
- 47) Bode, H. Z. anal. Chem. 144, 165 (1955)
- 48) Haddock, L.A. Analyst 59, 163 (1934)
- 49) Gilbert, D., Microchem. J. 4, 491 (1960)
E.B. Sandell

- 50) Asmus, E., Z. anal. Chem. 216, 3 (1965)
H.J. Altmann,
E. Thomasz
- 51) Jackwerth, E., Z. anal. Chem. 177, 327 (1960)
H. Specker
- 52) Jackwerth, E., Z. anal. Chem. : im Druck
G. Graffmann,
J. Lohmar

Bemerkung zu Seite 122:

Nach Fertigstellung der Arbeit wurde gefunden, daß Tl(I) als Jodo-Komplex von langkettigen Aminen ebensogut wie Hg(II), Bi(III) und Cd(II) extrahiert wird. Tl(I) ist somit in der Parallelele zwischen starker Adsorbierbarkeit und guter Extrahierbarkeit keine Ausnahme.

(Lit.: P. Markl, J. Markl, F. Hecht Mikrochimica Acta
(Wien) 1968, 1)

Lebenslauf

30. 3. 1939 Als drittes Kind der Eheleute Wilhelm und Anneliese Graffmann in Berlin geboren
- Ostern 1946 - Besuch der Barbarossa-Schule in Düsseldorf-Kaiserswerth
- Ostern 1950 - Besuch des städt. Humboldt-Gymnasiums, Düsseldorf, altsprachlicher Zweig
- Ostern 1956 - Besuch des städt. Leibniz-Gymnasiums, Düsseldorf, naturwissenschaftlicher Zweig
18. 2. 1960 Reifeprüfung
- ab SS 1960 Studium der Chemie an der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn
19. 3. 1963 Diplom-Chemiker-Vorprüfung
17. 12. 1965 Mündliche Diplom-Chemiker-Hauptprüfung
- Januar 1966 - Anfertigung der Diplom-Arbeit unter Leitung von Herrn Prof. Dr. H. Specker, Bochum
- Dezember 1966 Thema: Abtrennung und Bestimmung sehr kleiner Zinngehalte in Roheisen, Stählen und Reinsteinen
- ab Januar 1967 Anfertigung der Doktorarbeit unter Leitung von Herrn Privatdozent Dr. E. Jackwerth im Institut für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie, Dortmund

